



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y
Geográfica
Unidad de Posgrado

**“Depuración fotoquímica- electroquímica de
compuestos orgánicos persistentes en agua residual
sintética de la industria textil Puente Piedra-Lima”**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctor en Ciencias
Ambientales

AUTOR

César GUTIÉRREZ CUBA

ASESOR

Dr. Tomás Ezequiel GALLARDAY BOCANEGRA

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Gutiérrez, C. (2020). *Depuración fotoquímica- electroquímica de compuestos orgánicos persistentes en agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra-Lima*. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Unidad de Posgrado, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

| | |
|---|---|
| Código ORCID del autor | _____ |
| DNI del autor | 28276220 |
| Código ORCID del asesor | 0000-0003-1055-4237 |
| DNI del asesor | 08009915 |
| Grupo de investigación | _____ |
| Agencia financiadora | Ninguno |
| Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación | Laboratorio de Investigación de la Universidad Nacional del Callao. Coordenadas geográficas (GMS): 12°03'40"S 77°07'02"O |
| Año o rango de años en que se realizó la investigación | 2015-2019 |
| Disciplinas OCDE | Ingeniería Ingeniería ambiental http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.01 |

Nota: tomar en cuenta la forma de llenado según las precisiones colocas en la web.

https://sisbib.unmsm.edu.pe/archivos/documentos/recepcion_investigacion/Hoja%20de%20metadatos%20complementarios_30junio.pdf



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE **SAN MARCOS**
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA
UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, a los dos días del mes de octubre del año dos mil veinte, siendo las once horas, se reúnen los suscritos Miembros del Jurado Examinador de Tesis, nombrado mediante Dictamen N° 000042-2020-UPG-VDIP-FIGMMG/UNMSM del 16 de setiembre del 2020, con la finalidad de evaluar la sustentación virtual a la amparo de la Directiva de la UNMSM aprobada con Resolución Rectoral N° 01357-R-20 de la siguiente tesis:

TÍTULO

«DEPURACIÓN FOTOQUÍMICA - ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES EN AGUA RESIDUAL SINTÉTICA DE LA INDUSTRIA TEXTIL PUENTE PIEDRA - LIMA»

Presentada por el Mg. CÉSAR GUTIÉRREZ CUBA, para optar el GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES.

El Secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N° 06727/FIGMMG/2012 de fecha 10 de setiembre del 2012, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y que cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento General de Estudios de Posgrado», aprobado con Resolución Rectoral N° 04790-R-18 del 08 de agosto del 2018.

Luego de la Sustentación, se procede con la calificación de la Tesis, de acuerdo al procedimiento respectivo y se registra en el acta correspondiente de conformidad al Art. 72 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

EXCELENTE (19)

Habiendo sido aprobada la sustentación virtual de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES al Mg. CÉSAR GUTIÉRREZ CUBA.

Siendo las 12:00 horas, se dio por concluido al acto académico.



Firmado digitalmente por TINOCO
GOMEZ Oscar Rafael FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 06.11.2020 16:11:19 -05:00

DR. OSCAR RAFAEL TINOCO GÓMEZ
Presidente

DR. ELMER GONZALES BENITES ALFARO
Secretario

DRA. HERMINIA DEL ROSARIO SANAGUANO SALGUERO
Miembro



Firmado digitalmente por
GALLARDAY BOCANEGRA Tomas
Ezequiel FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 31.10.2020 22:55:23 -05:00

DR. TOMÁS EZEQUIEL GALLARDAY BOCANEGRA
Asesor

Dedicatoria:

A mi madre, mis hijos, y
esposa, que son el
soporte y aliciente para
seguir adelante.

AGRADECIMIENTO

Un agradecimiento a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y a los docentes del Posgrado de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica por su contribución en nuestra formación y en especial a mi asesor el Dr. Tomás Ezequiel Gallarday Bocanegra por su estímulo y apoyo permanente en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

INDICE DE CONTENIDOS

Pág

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

| | | |
|--------|-------------------------------|----|
| 1.1. | Situación Problemática | 1 |
| 1.2. | Formulación del Problema | 8 |
| 1.2.1. | Problema general | 8 |
| 1.2.2. | Problemas específicos | 8 |
| 1.3. | Justificación Teórica | 8 |
| 1.4. | Justificación Práctica | 9 |
| 1.5. | Justificación Ambiental | 10 |
| 1.6. | Objetivos de la Investigación | 11 |
| 1.6.1. | Objetivo general | 11 |
| 1.6.2. | Objetivos Específicos | 11 |

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

| | | |
|----------|--|----|
| 2.1. | Marco Filosófico de la Investigación | 12 |
| 2.1.1. | Glosario | 15 |
| 2.1.2. | Marco legal | 18 |
| 2.1.2.1. | Normas específicas en la gestión del recurso hídrico | 18 |
| 2.2. | Antecedentes de Investigación | 20 |
| 2.3. | Bases Teóricas | 29 |
| 2.3.1. | Colorantes Reactivos | 29 |
| 2.3.2. | Tratamientos de aguas residuales | 41 |
| 2.3.3. | Procesos de oxidación avanzados (POAs) | 41 |
| 2.3.4. | La reacción Fenton | 44 |
| 2.3.5. | La reacción foto-Fenton | 45 |
| 2.3.6. | Química del hierro en el agua | 54 |
| 2.3.7. | Variables de proceso en foto Fenton | 62 |
| 2.3.8. | Reactores Fotoquímicos | 63 |
| 2.3.9. | Oxidación electroquímica | 66 |
| 2.3.10. | Métodos de tratamiento combinado | 77 |
| 2.3.11. | Metodología de superficie de respuesta | 80 |

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

| | |
|---|-----|
| 3.1. Materiales y equipos | 99 |
| 3.2. Parte experimental | 100 |
| 3.3. Tipo y diseño de investigación | 101 |
| 3.4. Hipótesis y variables | 104 |
| 3.4.1. Hipótesis general | 104 |
| 3.4.2. Hipótesis específicas | 104 |
| 3.4.3. Identificación de variables | 105 |
| 3.4.3.1. Variables dependientes | 105 |
| 3.4.3.2. Variables independientes | 105 |
| 3.4.3.3. Operacionalización de variables | 105 |
| 3.4.4. Unidad de análisis | 107 |
| 3.4.5. Población de estudio | 109 |
| 3.4.6. Muestra | 109 |
| 3.4.7. Selección de la muestra | 109 |
| 3.5. Técnicas de recolección de datos | 109 |
| 3.6. Análisis e interpretación de los datos | 110 |

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|--|-----|
| 4.1. Presentación de resultados | 111 |
| 4.2. Discusión de resultados | 115 |
| 4.2.1. Resultados y análisis etapa electroquímica | 116 |
| 4.2.1.1. Resultados análisis estadístico empleando software jmp v11 | 116 |
| 4.2.1.1.1. Test de significancia de regresión global | 116 |
| 4.2.1.1.2. Análisis de varianza | 117 |
| 4.2.1.1.3. Expresión del modelo de predicción | 121 |
| 4.2.1.1.4. Chequeo de adecuacidad del modelo electroquímico | 123 |
| 4.2.1.1.5. Optimización del proceso electroquímico empleando jmp 11 | 125 |
| 4.2.1.2. Resultados análisis estadístico empleando software design expert v9 | 126 |
| 4.2.1.2.1. Test de significancia de regresión global | 126 |
| 4.2.1.2.2. Chequeo de adecuacidad del modelo | 129 |
| 4.2.1.2.3. Optimización del proceso | 133 |
| 4.2.1.2.4. Resultados optimización etapa electroquímica | 136 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.2. Resultados y análisis etapa fotoquímica | 137 |
| 4.2.2.1. Test de significancia de regresión global empleando software jmp v11 | 137 |
| 4.2.2.2. Análisis de varianza | 138 |
| 4.2.2.3. Chequeo de adecuacidad del modelo | 144 |
| 4.2.2.4. Optimización del proceso foto químico | 145 |
| 4.2.2.5. Resultados analisis estadistico empleando software design expert v9 | 146 |
| 4.2.2.5.1. Test de significancia de regresión global | 146 |
| 4.2.2.5.2. Chequeo de adecuacidad del modelo | 148 |
| 4.2.2.5.3. Optimización del proceso fotoquímico con design expert v9 | 152 |
| 4.2.2.5.4. Resultados optimización etapa fotoquímica | 153 |
| 4.2.3. Validación de los modelos matemáticos | 154 |
| 4.3. Pruebas de hipótesis | 156 |
| 4.3.1. Pruebas de hipótesis principal | 156 |
| 4.3.2. Prueba de hipótesis específicas | 157 |
| CONCLUSIONES | 164 |
| RECOMENDACIONES | 167 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 178 |
| ANEXOS | 185 |

INDICE DE CUADROS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Cuadro 1. Ejemplos de valores de parámetros de agua residual de la industria textil | 3 |
| Cuadro 2. Fabricación de productos textiles en kg periodo enero-octubre 2018 y enero-octubre 2019 | 4 |
| Cuadro 3. Valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario en Perú | 6 |
| Cuadro 4. Estándares de la industria textil para contaminantes de agua en efluentes textiles en China y Alemania | 6 |
| Cuadro 5. Valores máximos admisibles de la descarga de parámetros de aguas residuales de varios países en el Mundo | 7 |
| Cuadro 6. Campo semántico del agua en la sociedad pre-moderna y sociedad moderna | 14 |
| Cuadro 7. La intensidad relativa de las cuatro fuerzas de unión | 32 |
| Cuadro 8. Sistemas reactivos importantes en colorantes reactivos | 33 |
| Cuadro 9. Potencia de oxidación Relativa | 43 |
| Cuadro 10. Métodos de oxidación comunes y las especies producidas en cada proceso | 44 |
| Cuadro 11. Colección de las reacciones principales relacionadas al sistema Fenton y sus correspondientes valores de constantes de velocidad de reacción de segundo orden | 54 |
| Cuadro 12. Niveles de factores empleados en procesos de Experimentación | 83 |
| Cuadro 13. Estructura de Diseño General para m factores en experimentos de Cribado definitivo | 86 |

| | |
|--|-----|
| Cuadro 14. Estructura de una matriz de DCDA con $m+1$ a $m+4$ factores categóricos | 91 |
| Cuadro 15. Tabla de Diseño experimental que se aplicó para el estudio de la etapa electroquímica | 102 |
| Cuadro 16. Diseño experimental a aplicar para el estudio de la etapa Fotoquímica | 103 |
| Cuadro 17. Operacionalización de variables | 106 |
| Cuadro 18. Ejemplos de formulaciones Reales de empresa Textil en Puente Piedra para el proceso de teñido Reactivo | 107 |
| Cuadro 19. Composición del agua residual textil sintético | 108 |
| Cuadro 20. Concentraciones de Biftalato como DQO en ppm empleados para determinar la curva de calibración | 111 |
| Cuadro 21. Características Fisicoquímicas agua residual textil | 112 |
| Cuadro 22. Resultados de pruebas experimentales en el módulo de Reactores Electroquímicos | 114 |
| Cuadro 23. Resultados de pruebas experimentales en el módulo de Reactores Fotoquímicos | 115 |
| Cuadro 24. Resumen del ajuste proceso Electroquímico | 116 |
| Cuadro 25. Análisis de varianza proceso Electroquímico | 117 |
| Cuadro 26. Estimación de parámetros etapa Electroquímica | 118 |
| Cuadro 27. Pruebas de los efectos | 119 |
| Cuadro 28. Análisis ANOVA modelo cuadrático (suma parcial de cuadrados- Tipo III) | 127 |
| Cuadro 29. R^2 y R^2_{adj} proceso Electroquímico | 127 |
| Cuadro 30. Términos a considerar para la ecuación de modelamiento proceso Electroquímico con Design Expert v9 | 128 |
| Cuadro 31. Resumen de variables en sus valores óptimos del proceso Electroquímico empleando Software JMP v11 y DesignExpert v9 | 136 |
| Cuadro 32. Resumen del ajuste proceso Foto químico | 137 |
| Cuadro 33. Análisis de varianza proceso Foto químico | 138 |
| Cuadro 34. Falta de ajuste proceso Foto químico | 139 |
| Cuadro 35. Evaluación de coeficientes de Regresores etapa Fotoquímica con Software JMP v11 | 140 |
| Cuadro 36. Pruebas de los efectos proceso Foto químico | 140 |

| | |
|---|-----|
| Cuadro 37. Análisis ANOVA modelo cuadrático (suma parcial de cuadrados- Tipo III) | 147 |
| Cuadro 38. R^2 y R^2_{adj} proceso Foto químico | 147 |
| Cuadro 39. Términos a considerar para la ecuación de modelamiento proceso Foto químico con Design Expert v9 | 148 |
| Cuadro 40. Resumen de variables en sus valores óptimos Empleando JMP v11 y DesignExpert v9 | 153 |
| Cuadro 41. Resultados de tratamiento del agua residual sintética con las variables en sus puntos óptimos | 156 |
| Cuadro 42. Valores de F y p | 159 |
| Cuadro 43. Valores de R^2_{adj} | 160 |
| Cuadro 44. Variables de proceso en sus valores óptimos | 163 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Espectro electromagnético | 29 |
| Figura 2. El proceso de la visión | 30 |
| Figura 3. Energías relativas de transiciones electrónicas en sistemas conjugados | 31 |
| Figura 4. Estructuras químicas de centros reactivos | 34 |
| Figura 5. Proceso de fijación dicloro-s-triazina sobre fibras celulósicas | 35 |
| Figura 6. Ejemplos de grupos cromóforos y colorantes que los contienen en su estructura | 36 |
| Figura 7. Los componentes de 4-Hydroxyazobenzene | 37 |
| Figura 8. Estructura colorante reactivo Monofuncional | 38 |
| Figura 9. Estructura colorante reactivo Bifuncional | 38 |
| Figura 10. Valores de fijación para colorantes reactivos monofuncionales y bifuncionales | 40 |
| Figura 11. Métodos de tratamiento aplicados de acuerdo al contenido de COT en el efluente residual | 41 |
| Figura 12. Características importantes del radical Hidroxilo | 42 |
| Figura 13. Principio de procesos de oxidación Avanzada | 43 |
| Figura 14. Especiación de Fe(III) 0,5 mM entre pH 1 a 4 a 25 °C y fuerza iónica de 0,1 | 47 |
| Figura 15. Espectro de absorción UV-Vis de complejos de Fe(III) en solución acuosa | 48 |
| Figura 16. Rutas por las cuales reacciona la materia orgánica con los radicales Hidroxilo | 52 |
| Figura 17. Esquema simplificado del sistema foto Fenton | 52 |
| Figura 18. Esquema general de reacción para la mineralización de un compuesto aromático por radicales hidroxilo | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Especies de Hierro Férrico presentes en solución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L | 55 |
| Figura 20. Mecanismo de coagulación por adsorción | 57 |
| Figura 21. Mecanismo de Coagulación-precipitación | 58 |
| Figura 22. Reacciones de Hidrolisis de Hierro | 59 |
| Figura 23. Formas de producto de hidrólisis del hierro | 60 |
| Figura 24. Diagramas de Pourbaix para Fe: (a) Diagrama E-pH bidimensional; (b) Diagrama E-pH tridimensional | 61 |
| Figura 25. Foto ReactoresBatch | 65 |
| Figura 26. Reactores Electroquímicos Batch: (a) Sin celda dividida y (b) Con celdas divididas | 67 |
| Figura 27. Diagrama conceptual de un reactor electroquímico | 68 |
| Figura 28. Esquemas para tratamiento electroquímico de contaminantes: (a) Oxidación directa y (b) Oxidación Indirecta | 69 |
| Figura 29. Esquema de las reacciones y procesos envueltos en la oxidación del colorante | 72 |
| Figura 30. Clasificación de reactores electroquímicos de acuerdo a la configuración de la celda, geometría del electrodo y tipo de flujo | 74 |
| Figura 31. Representación de combinaciones de métodos de tratamiento propuestas en la literatura | 78 |
| Figura 32. Combinaciones y hibridaciones propuestas de tratamientos para agua residual de tintes | 79 |
| Figura 33. Representación esquemática considerando los factores y la respuesta de un proceso | 81 |
| Figura 34. Región de Operabilidad y Región experimental de interés | 82 |
| Figura 35. Tabla de Diseño de cribado definitivo para seis factores con trece pruebas experimentales | 87 |
| Figura 36. Estructura 1 un diseño de cribado definitivo mostrando los seis pares foldover | 88 |
| Figura 37. Estructura 2 de un diseño de cribado definitivo | 88 |
| Figura 38. Estructura 3 de un diseño de cribado definitivo | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figura 39. Estructura de un diseño DCDA para m=5 (A, B, C, D y E) factores continuos y c=1 (F) factor categórico | 92 |
| Figura 40. Gráfico que combina superficie de respuesta y gráfica de contorno | 96 |
| Figura 41. Resultados de la curva de calibración de DQO obtenido en el Espectrofotómetro Varian | 112 |
| Figura 42. Salida gráfico de observados frente a previstos para la variable respuesta DQO dado por JMP v11 | 117 |
| Figura 43. Contribuciones de porcentaje de parámetros efectivos para el proceso electroquímico | 120 |
| Figura 44. Salida Expresión de Predicción para la Etapa Electroquímica dado por JMP v11 | 122 |
| Figura 45. Salida Gráfico de residuos vs previstos dados por JMP v11 | 124 |
| Figura 46. Salida Gráfico de residuos vs Nro de Prueba dado por JMP v11 | 125 |
| Figura 47. Salida Perfilador de Predicción para concentración de cloruros=4 g/L, Densidad de carga=800 A/m ² , temperatura= 42 °C, pH=7, tiempo de tratamiento=180 min y electrodo de Platino dado por JMP v11 | 126 |
| Figura 48. Salida Gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente Estudentizados dado por DesignExpert v9 | 130 |
| Figura 49. Salida Gráfico de los residuales Estudentizados vs los valores predichos dado por Design Expert v9 | 131 |
| Figura 50. Salida Gráfico de residuales estudentizados vs el Nro de Prueba experimental dado por Design Expert v9 | 132 |
| Figura 51. Salida Gráfico de valores predichos vs los valores experimentales dado por Design Expert v9 | 133 |
| Figura 52. Estableciendo como objetivo una reducción hasta 220 mg/L en DQO en Design Expert v9 | 134 |
| Figura 53. Salida valores de variables de proceso en sus puntos óptimos dado por Design Expert v9 | 135 |

| | |
|--|-----|
| Figura 54. Salida Gráfico de deseabilidades por variable dado por Design Expert v9 | 135 |
| Figura 55. Salida Gráfico de Observados frente a previstos para la variable respuesta DQO proceso fotoquímico dado por JMP v11 | 138 |
| Figura 56. Contribuciones de porcentaje de parámetros efectivos para el proceso Fotoquímico | 142 |
| Figura 57. Salida Expresión de Predicción para la Etapa Fotoquímica dado por JMP v11 | 143 |
| Figura 58. Salida Gráfico de residuos vs previstos proceso fotoquímico dado por JMP v11 | 144 |
| Figura 59. Salida Perfilador de predicción con valores de Factores en sus valores medios, Software JMP v11 | 145 |
| Figura 60. Salida Perfilador de Predicción para RelreactFen=17, IntRad=4, pH=3 y tiempo de tratamiento=180 min software JMP v11 | 146 |
| Figura 61. Salida Gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente Estudentizados. Fuente: Software DesignExpert v9 | 149 |
| Figura 62. Salidas residuales estudentizados vs los valores predichos | 150 |
| Figura 63. Salidas residuales estudentizados vs el Nro de Prueba Experimental | 151 |
| Figura 64. Salida de valores predichos vs los valores experimentales | 151 |
| Figura 65. Valores de Variables de proceso en sus puntos óptimos | 152 |
| Figura 66. Gráfico de deseabilidades por Variable | 153 |
| Figura 67. Gráficas de distribución normal proceso Fotoquímico. | 162 |
| Figura 68. Gráficas de la relación entre los valores experimentales y los valores predichos. | 162 |

RESUMEN

En esta investigación se realizó un tratamiento de oxidación combinado (Fotoquímico-Electroquímico) a un agua residual sintética de la industria textil con un DQO inicial de 1458 mg/L que contenía una mezcla de tres colorantes reactivos. El diseño experimental de cribado definitivo de tres niveles y la metodología de superficie de respuesta se empleó para entender como los factores influyen a la respuesta (el contenido de DQO en el agua residual tratada) y para optimizar el tratamiento. Factores de cada etapa de tratamiento (etapa Fotoquímica: Relación de reactivos Fenton 11,25-26,25, Tiempo de tratamiento 60-180min, potencia de lámpara 4-18 W, pH 2-4; etapa electroquímica: densidad de corriente: 800-1000 A/m², pH 7-11, concentración de cloruros 4-6 g/L, temperatura 30-42 °C, tiempo de tratamiento 60-180 min, tipo de electrodo Pt-Ti/Ru-Ir), sus interacciones y efectos cuadráticos han sido investigados. Ecuaciones polinomiales de segundo orden fueron utilizados para modelar cada etapa de tratamiento. Se obtuvo coeficientes de determinación ajustados de 0,999 para la etapa fotoquímica y 0,986 para la etapa electroquímica indicando que los modelos son adecuados para propósitos predictivos. Se encontró que la relación de reactivos Fenton con 49,9 % y tiempo de tratamiento con 37,9 % son las contribuciones más significativas para la etapa fotoquímica y la concentración de cloruros con 61,76 % y el efecto de segundo orden de esta variable con 10,16% y la densidad de carga con 8,07 % son las contribuciones más significativas para la etapa electroquímica. Empleando variables de proceso en sus estados óptimos (etapa fotoquímica: relación de reactivos Fenton 18, potencia de lámpara 4 W, pH 2,5, tiempo de tratamiento 180 min; etapa electroquímica: concentración de cloruros 4 g/L, densidad de corriente 800 A/m², pH 7, tiempo de tratamiento 15 min, electrodo Pt) el método de tratamiento combinado consiguió una reducción de la carga orgánica persistente de 97,7% indicando que es adecuado para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

Palabras clave: Métodos de oxidación avanzada combinada. Método Foto químico. Método electroquímico. Diseño experimental de cribado definitivo. Agua residual textil. Demanda química de oxígeno. Colorante reactivo.

ABSTRACT

In this investigation a combined oxidation treatment (Photochemical-Electrochemical) was carried out on a synthetic wastewater of the textile industry with an initial COD of 1458 mg/L containing a mixture of three reactive dyes. The experimental design of definitive three-level screening and the response surface methodology was used to understand how the factors influence the response (the COD content in the treated wastewater) and to optimize the treatment. Factors of each treatment stage (Photochemical stage: Fenton reagent ratio 11.25-26.25, Treatment time 60-180min, lamp power 4-18 W, pH 2-4; electrochemical stage: current density: 800 -1000 A/m², pH 7-11, chloride concentration 4-6 g/L, temperature 30-42 °C, treatment time 60-180 min, electrode type Pt-Ti/Ru-Ir), their interactions and quadratic effects have been investigated. Second order polynomial equations were used to model each stage of treatment. Adjusted coefficients of 0.999 were obtained for the photochemical stage and 0.986 for the electrochemical stage indicating that the models are suitable for predictive purposes. It was found that the ratio of Fenton reagents with 49.9% and treatment time with 37.9% are the most significant contributions for the photochemical stage and the concentration of chlorides with 61.76% and the second order effect of this variable with 10.16% and the current density with 8.07% are the most significant contributions for the electrochemical stage. Using process variables in their optimal states (photochemical Stage: ratio of Fenton 18 reagents, lamp power 4 W, pH 2.5, treatment time 180 min; electrochemical stage: chloride concentration 4 g/L, current density 800 A/m², pH 7, treatment time 15 min, electrode Pt) The combined treatment method achieved a reduction of the persistent organic load of 97.7% indicating that it is suitable for the treatment of this type of wastewater.

Key words: Combined advanced oxidation methods. Chemical Photo Method. Electrochemical method Experimental design of definitive screening. Textile Wastewater. Chemical demand for oxygen. Reactive dye.

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1. SITUACION PROBLEMÁTICA

El agua es de primordial importancia para procesos que implican el surgimiento y la preservación de la vida. La alteración de sistemas acuáticos debido a la descarga de efluentes de diferentes industrias genera graves problemas.

En la actualidad, la contaminación es la principal causa de enfermedad y muerte prematura. La contaminación es un problema sustancial que pone en peligro la salud de la población, degrada los ecosistemas de la Tierra, socava la seguridad económica de los países y es responsable de una enorme carga mundial de enfermedad, discapacidad y muerte prematura. Las enfermedades causadas por la contaminación fueron responsables de aproximadamente 9 millones de muertes prematuras en 2015 (Landrigan et al, 2017).

La Industria textil provoca considerables impactos a la contaminación del agua mediante la descarga de sus aguas residuales en varios cuerpos receptores que incluyen estanques, ríos y el alcantarillado público. Las cargas de contaminantes mayor de las industrias textiles provienen de sus operaciones de procesamiento como el desgrasado, el blanqueado, la mercerización y fundamentalmente el teñido (Radha et al, 2009). En este sentido las empresas Textiles deben tener un verdadero compromiso con el uso responsable de los

recursos hídricos y cumplir con todas las normas de calidad del agua tanto a nivel nacional e internacional después de su uso. Deben contar con un sistema de tratamiento adecuado y un programa de monitoreo de la calidad del agua que incluya el muestreo y análisis del agua luego del proceso productivo y que se envía a los cuerpos receptores de agua luego del tratamiento respectivo.

La industria textil en el Perú tiene una participación próxima al 2% del producto bruto interno del país y en el período 2008-2017 representó el 10% de la producción manufacturera. Es uno de los sectores de mayor complejidad, que agrupa a 46 000 pequeñas, medianas y grandes empresas, intensiva en mano de obra y genera 400 000 empleos directos y 300 000 indirectos (declaraciones de César Tello, presidente del Comité de confecciones ADEX, el 19/03/2019 en el diario El Peruano).

La industria textil presenta problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y gestión del agua. Se generan alrededor de 100 - 200 L de agua residual para producir 1 kg de fibra textil (Atimtay y Duygulu, 2011; Ozturk et al 2014). El agua residual producida durante el proceso contiene altas concentraciones de colorantes (que es la fuente más perentoria de contaminación), auxiliares textiles, sales y trazas de metales como Cr, As, Cu y Zn que son peligrosos para el medio ambiente y la salud humana. En el cuadro 1 se muestra ejemplos de valores de parámetros de agua residual de la industria textil.

Cuadro 1. Ejemplos de valores de parámetros de agua residual de la industria textil

| | Rango prevaleciente | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Referencia | Manenti et al, 2014 | Salas C. G., 2003 | Shohidullh Miah, 2012 | Clemente P., 2008 | Rodriguez, 2003 | Al Kdasi A. et al., 2004 | Uwidia I. E. y Ejeomo C., 2013 |
| Parámetro | | | | | | | |
| BOD ₅ (mg/L) | 200 | 270 | 550 | 40-900 | 120-440 | 80-6000 | 646-880 |
| DQO (mg/L) | 1200 | 1100 | 1448 | 1500-2800 | 300-1100 | 150-12000 | 2190-2984 |
| BOD ₅ /DQO | 0,167 | 0,245 | 0,38 | 0,321 | 0,4 | 0,5 | 0,295 |
| TDS (mg/L) | 900 | | 3500 | | 200-5000 | 15-8000 | 5157-6930 |
| TSS (mg/L) | <3 | 500 | 1229 | | 50-120 | 2900-3100 | 506-663 |
| pH | 11,3 | 5-10 | 9-12 | 10-12 | 8-11 | 7-9 | 9,5-11,2 |
| Conductividad (mS/cm) | 18 | | | 4-9,6 | | | |
| Temperatura (°C) | 31,4 | | | | | | 30-33,5 |
| Aceites y Grasas (mg/L) | | 100 | | 1000-3000 | | | |
| Color (Pt-Co) | | | | | | 50-2500 | |

Del cuadro 1, se observa que las aguas residuales textiles generadas presentan las siguientes características:

- Variabilidad de carga contaminante.
- La mayor contaminación se encuentra en forma soluble
- Aguas generalmente coloreadas.
- Carga orgánica fuerte. Presentan elevado DQO, la razón de DBO₅/DQO oscila entre 0,16 a 0,5 indicando que la materia orgánica es de tipo recalcitrante y difícil de degradar.
- Elevada temperatura, pH inestable, sólidos en suspensión y contenido de cloruros elevado.

En general, las aguas residuales son sometidas a etapas de tratamiento convencional que incluyen homogenización, neutralización, tratamiento biológico y decantación para separar los lodos activados del efluente final (Lafi

et al, 2018). Los métodos convencionales disponibles no pueden tratar las aguas residuales textiles para cumplir con los estándares de descarga (Sathya et al, 2019; Sahinkaya et al, 2019; Lafi et al, 2018; Dehghani et al 2016).

En el cuadro 2, se ha estimado la producción mensual en kg (considerando datos de 20 meses de enero-octubre 2018 y enero-octubre 2019) de hilo e hilado de algodón, telas de algodón y fabricación de prendas de vestir (incluye polos, pantalones, camisas ropa de bebés, ropa interior y pijamas).

Cuadro 2. Fabricación de productos textiles en kg periodo enero-octubre 2018 y enero-octubre 2019

| Descripción | Unidad de medida (UM) | Enero-Octubre | | (1) | (2) | Producción promedio mensual (kg) |
|-----------------|-----------------------|---------------|------------|------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | 2018 | 2019 | Total (20 meses) | Peso por unidad (kg) | |
| Hilo de algodón | kg | 19 645 332 | 18 674 853 | 38 320 185 | - | 1 916 009,3 |
| Tela de algodón | kg | 234 996 | 272 094 | 507 090 | - | 25 354,5 |
| Polo | und | 53 794 832 | 51 746 989 | 105 541 821 | 0,22 | 1 160 960,03 |
| Pantalón | und | 4 230 687 | 4 032 452 | 8 263 139 | 0,70 | 289 209,87 |
| Camisa | und | 1 815 273 | 2 083 411 | 3 898 684 | 0,35 | 68 226,97 |
| Ropa de bebé | und | 961 843 | 940 548 | 1 902 391 | 0,25 | 23 779,9 |
| Ropa Interior | und | 4 578 757 | 4 516 884 | 9 095 641 | 0,2 | 90 956,41 |
| Pijama | und | 527 879 | 608 123 | 1 136 002 | 0,35 | 19 880,04 |
| TOTAL | | | | | | 1 653 013,2 |

Notas:

- 1) Columna producción promedio mensual, cálculo para hilo y tela de algodón: (1)/20
- 2) Columna producción promedio mensual, cálculo para prendas de vestir: [(1)*(2)]/20
- 3) Fuente datos: Ministerio de la Producción. Estadística Manufactura producción productos textiles enero-octubre 2018 y enero-octubre 2019.

Empleando dato Total del cuadro 2, la cantidad de agua residual mensual, generado es:

$$\begin{aligned}
 \frac{m^3 \text{ agua residual}}{\text{dia}} &= 1\,653\,013,2 \frac{\text{kg prod textil}}{\text{mes}} \times \frac{0,15 \text{ m}^3 \text{ agua}}{\text{kg prod textil}} \times \frac{\text{mes}}{30 \text{ dias}} \\
 &= 8\,265 \frac{m^3 \text{ agua residual}}{\text{dia}}
 \end{aligned}$$

De cálculos, en el Perú se genera aproximadamente 8 265 m³/día de agua residual (considerando un consumo de 150 L/Kg de fibra textil) para procesar productos textiles de algodón.

El Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA) prioriza la supervisión de las Entidades de Fiscalización Ambiental (EFA) encargadas de asegurar el adecuado manejo de las aguas residuales en el Perú.

También la Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (Sunass) como parte de su función normativa, supervisora y fiscalizadora, incorpora y supervisa el cumplimiento de los valores máximos admisibles (VMA) en sus respectivos reglamentos con sanciones económicas y corte de servicio eventualmente, para quienes no cumplan con los VMA en las descargas de aguas residuales en las alcantarillas. Por eso las empresas textiles y de otros tipos, desde pequeñas hasta grandes plantas de fabricación, tienen que instalar sistemas de tratamiento y control de sus efluentes. Los parámetros de control son: La Demanda Bioquímica de Oxígeno, la demanda Química de Oxígeno, sólidos totales suspendidos, aceites y grasas. Y de otro lado, metales como aluminio, arsénico, plomo, mercurio y otros elementos.

El Decreto Supremo No 010-2019-VIVIENDA en su anexo 1, establece los valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, que están indicados en el cuadro 3.

Cuadro 3. Valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario en Perú

| Parámetro | Unidad | Expresión | VMP para descargas al sistema de alcantarillado |
|---|--------|------------------|---|
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅) | mg/L | DBO ₅ | 500 |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO) | mg/L | DQO | 1000 |
| Sólidos suspendidos totales | mg/L | S.S.T. | 500 |
| Aceites y grasas | mg/L | A y G | 100 |

Fuente. Decreto Supremo No 010-2019-VIVIENDA del 11 de marzo de 2019.

Es interesante indicar como los valores máximos admisibles de DBO y DQO en nuestro país: DBO=500 mg/L, DQO=1000 mg/L (ver cuadro 3), son elevados cuando se comparan con normativas de otros países (ver cuadros 4 y 5) cuyos valores de DBO están en el rango de 25 a 200 mg/L y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) está en el rango de 160-300 mg/L.

Cuadro 4. Estándares de la industria textil para contaminantes de agua en efluentes textiles en China y Alemania

| Parámetro | Límites de Concentración en la descarga | | Límites de Concentración en la Descarga para empresas Nuevas |
|------------|---|----------|--|
| | China | Alemania | China |
| DQO (mg/L) | 100 | 160 | 60 |
| DBO (mg/L) | 25 | 25 | 15 |
| pH | 6-9 | | 6-9 |
| TSS (mg/L) | 70 | | 20 |

Fuente. Zongping et al (2011).

Cuadro 5. Valores máximos admisibles de descarga de parámetros de aguas residuales otros países.

| Parámetro | CCME | China | BIS | FEPA | México | Tailandia | Filipinas | Indonesia | Bangladesh |
|-------------------------|---------|-------|-------|---------|--------|-----------|-----------|-----------|------------|
| pH | 6,5-8,5 | 6-9 | 5,5-9 | 6-9 | 6-8,5 | 5-9 | 6-9 | 6-9 | 6,5-9 |
| Temperatura | 30 | -- | 50 | 40 | -- | -- | 40 | -- | 40-45 |
| Color (Pt-Co) | 100 | 80 | -- | 7 (Lov) | -- | -- | 100-200 | -- | -- |
| TDS (mg/L) | 2000 | -- | 2100 | 2000 | -- | 2000-5000 | 1200 | -- | 2100 |
| TSS (mg/L) | 40 | 150 | 100 | 30 | -- | 30-150 | 90 | 60 | 100 |
| DQO (mg/L) | 80 | 200 | 250 | 80 | <125 | 120-400 | 200-300 | 250 | 200 |
| DBO (mg/L) | 50 | 60 | 30 | 50 | <30 | 20-60 | 30-200 | 85 | 150 |
| Grasas y aceites (mg/L) | -- | -- | 10 | 10 | -- | 300 | 5-15 | 5 | 10 |
| Oxígeno Disuelto (mg/L) | 6000 | -- | -- | -- | -- | -- | 1000-2000 | -- | 4500-8000 |

CCME-Canadian Council of Ministers of the environment; BIS-Bureau of Indian Standards;

FEPA-Federal Environment Protection Agency (United States)

Fuente. Ghaly A. E. et al (2014)

En la actualidad hay un creciente interés en el desarrollo de procesos innovadores para el tratamiento de aguas residuales textiles que contienen contaminantes orgánicos tóxicos y no biodegradables que con los métodos tradicionales no pueden ser oxidados completamente.

En los últimos años, ha habido un creciente interés en el uso de técnicas combinadas (Basha et al, 2011; Rodrigues et al, 2014; Manenti et al, 2014; GilPavas et al, 2017; Soares et al, 2017; Nadeem et al, 2017; Kumar et al, 2018; Silva et al, 2018; Lafi et al, 2018; Pan et al, 2019; Zazou et al, 2019; Sathya et al, 2019; Sahincaya et al, 2019; Aydiner et al, 2019; Popat et al, 2019; Badmus et al, 2019; Bilinska et al, 2019) para el tratamiento de aguas residuales textiles debido a que son efectivos para la decoloración de aguas residuales y pueden descomponer significativamente las moléculas de colorante en comparación con los procesos individuales.

En base a estos precedentes, se está interesado en aplicar un proceso combinado fotoquímico-electroquímico para el tratamiento de un agua residual sintética de la industria textil, debido a su naturaleza recalcitrante.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

121. PROBLEMA GENERAL

¿Bajo qué condiciones óptimas, la depuración combinada fotoquímica-electroquímica permitirá una reducción de los compuestos orgánicos persistentes del agua residual sintética de la industria Textil Puente Piedra-Lima?

122. PROBLEMAS ESPECÍFICOS

¿Cómo evaluar con método de demanda química de oxígeno que el agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra – Lima supera el valor máximo admisible de la normativa de agua residual del sistema de alcantarillado?

¿Cuáles son los modelos matemáticos que permitirán realizar predicciones exactas de la depuración fotoquímica–electroquímica del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra - Lima?

¿Cuáles son los valores óptimos de las variables que permitirá una depuración fotoquímica-electroquímica efectiva del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra - Lima?

1.3. JUSTIFICACIÓN TEORICA

Uno de los problemas más desafiantes de las últimas décadas es la presencia de compuestos recalcitrantes en aguas residuales, debido a su toxicidad tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Entre estos compuestos

recalcitrantes se tienen a los colorantes sintéticos que se emplean en la industria textil en los procesos de teñido, también están los contaminantes emergentes como los productos químicos de alteración endocrina y los productos de cuidado personal y farmacéuticos que incluyen las hormonas, medicamentos, cosméticos, perfumes y complementos alimenticios. Debido a la dificultad de eliminar estos compuestos recalcitrantes, es necesario introducir métodos de tratamiento más efectivos. En este contexto, el empleo de procesos de oxidación avanzada proporciona una opción de atenuación viable para el tratamiento de una amplia gama de contaminantes. Métodos combinados e híbridos están siendo aplicados en muchos trabajos de investigación a nivel mundial. Si bien estas técnicas todavía no son económicamente competitivas a gran escala, debido al alto costo de reactivos como el peróxido de hidrógeno y empleo de energía extra (debido a que requiere una fuente de radiación en el proceso fotoquímico y el empleo de una fuente de corriente para el proceso electroquímico), comparado por ejemplo con tratamientos biológicos, en la actualidad es uno de los métodos que tienen mayor proyección a ser empleadas más intensamente en un futuro próximo.

1.4. JUSTIFICACION PRACTICA

Los procesos combinados de Oxidación Avanzada son una tecnología alternativa apta que puede ser aplicada para el tratamiento de aguas residuales textiles. Los esfuerzos para frenar los problemas ambientales se han vuelto más importantes, y uno de los principales problemas ambientales es la descarga de aguas residuales de tintes provenientes de industrias textiles. Dado su origen sintético y estructura compleja, los colorantes son extremadamente recalcitrantes y difíciles de tratar, por ello, se pretende contribuir mediante el empleo de estas técnicas, a la reducción de contaminación ambiental por orgánicos persistentes por parte de aguas residuales industriales en la industria textil. Métodos de tratamiento combinados de oxidación avanzada pueden ser implementados para ser aplicados en el tratamiento de las aguas residuales que generan las empresas textiles, atenuando o eliminando su toxicidad.

Este trabajo de investigación emplea el método combinado fotoquímico-electroquímico para el tratamiento de un agua residual textil sintético permitiendo obtener valores de parámetros óptimos para un tratamiento eficaz en su aplicación práctica.

1.5. JUSTIFICACION AMBIENTAL

La calidad del tratamiento de las aguas residuales industriales y municipales es un reflejo del nivel de ingresos de un país. Países de altos ingresos en promedio tratan cerca del 70 % de las aguas residuales que generan; países de ingresos medios altos es del 38%; países de medios bajos es del 28 % y 8 % en países de bajos ingresos (WWAP, 2017). Países pobres o en vías de desarrollo, liberan aproximadamente el 80% de aguas residuales sin tratamiento al medio ambiente (WWAP, 2017). La industria textil es la segunda industria más contaminante del medio ambiente y tiene altos consumos de agua, reactivos químicos y energía.

El vertido de aguas residuales sin tratar tendrá consecuencias como efectos adversos para la salud humana; efectos ambientales negativos (disminución de la biodiversidad, degradación de los ecosistemas acuáticos, olores desagradables, aumento de la temperatura del agua, bioacumulación de toxinas) en la calidad del agua que a su vez afecta la cantidad de recursos hídricos disponibles para uso directo. Disponibilidad de agua dulce de calidad es fundamental para el bienestar económico de la comunidad. El agua contaminada también limita indirectamente la exportación de ciertas mercancías debido a restricciones e incluso prohibiciones de productos contaminados (WWAP, 2017). Las aguas residuales textiles contienen colorantes sintéticos que son empleados masivamente en el proceso productivo, éstos son de alto peso molecular, no biodegradables y causan poca o nula transparencia del agua disminuyendo el contenido de oxígeno disponible, disminución de la actividad fotosintética y aumento de la carga orgánica.

De lo expuesto, es necesario que se disponga de métodos de tratamiento como el propuesto en la investigación que sea adecuado para la degradación o eliminación de los contaminantes del agua residual, para que esta agua

pueda reutilizarse de forma segura con mínimos impactos ambientales, además de cumplir con las regulaciones de vertido.

1.6. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.6.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar condiciones óptimas de depuración combinada fotoquímica-electroquímica que permitan conseguir una reducción de los compuestos orgánicos persistentes del agua residual sintética de la industria Textil Puente Piedra-Lima mediante

1.6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la demanda química de oxígeno al agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra - Lima.

Establecer modelos matemáticos que permitan realizar predicciones exactas de la depuración fotoquímica-electroquímica del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra - Lima.

Determinar valores de las variables en sus estados óptimos para una depuración fotoquímica-electroquímica efectiva del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra – Lima.

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.1. MARCO FILOSOFICO DE LA INVESTIGACION

La perspectiva de esta investigación está dentro del enfoque del positivismo, que pretende implantar un saber positivo, científico como base de una nueva organización político-social, de esta forma la corriente empirista es un camino para conocer la naturaleza y transformarla en beneficio del progreso y del bienestar de la humanidad. La fuente de esta confirmación está en los adelantos técnicos y científicos. Complementando esta perspectiva también es necesario considerar la cosmovisión de Tales de Mileto y la pre-hispánica de América. La cosmovisión (Vargas, 2006) es la forma de ver e integrar el mundo, está asociado a creencias e ideologías que organizan la percepción de las partes o del todo en que vive una sociedad.

Tales de Mileto como primer filósofo de la historia, consideraba al agua como el principio de todas las cosas, el elemento primero de todas las cosas que existen (Aristóteles. Metafísica, traducción de Patricio de Azcarate, 1873).

En las religiones, el agua tiene una presencia central en su cosmovisión. Con la modernidad, esta significación fundante y regeneradora del agua se ha degradado y descuidado. La sacralización de la naturaleza ha funcionado en las comunidades originarias como una barrera a la depredación y contaminación.

En la cosmovisión pre-hispánica de América (Vargas, 2006), se tenía sentido comunitario del uso del medio físico. El medio natural se conservaba para garantizar la vida. Esta forma de vinculación entre el hombre y la naturaleza permitió el desarrollo de culturas que doblan o triplican en edad a las civilizaciones de occidente. La cultura occidental, de la cual hoy estamos invadidos, ve en la naturaleza algo que hay que dominar y reclama mayores grados de comodidad a cualquier costo, sin sensibilizarse a las consecuencias de esta actitud. En el cuadro 6 se resume en forma sintética los sentidos atribuidos al agua en ambas culturas.

Es necesario re-valorar la concepción del hombre con la naturaleza y los campos semánticos respecto al agua que tenían las culturas antiguas, a las que se consideran como “primitivos”, “atrasados”, “indígenas” o “salvajes” que al parecer fueron más avanzadas respecto al tiempo presente en el sentido de que promovían un uso del recurso con respeto por su integridad.

El agua puede ser fuente de vida o enfermedad y muerte. Vida cuando se promueve su cuidado y es tratada adecuadamente para eliminar los contaminantes, muerte cuando es contaminada y vertida sin tratamiento afectando a los seres vivos.

Cuadro 6. Campo semántico del agua en la sociedad pre-moderna y sociedad moderna

| | Concepción del Hombre en relación a la naturaleza | Concepto de agua presente en su discurso | Campos semánticos de agua | Valores que sustentan |
|-----------------------------|--|--|---|--|
| Sociedad pre-moderna | El hombre convive con la naturaleza y no es su dueño. Los elementos de la naturaleza deben ser utilizados y conservados. La adaptación al medio es garantía de sobrevivencia de todos | Elemento vital, espacio y objeto sagrado origen de la vida, ser vivo, fuente de salud, proveedora de alimentos, vía de comunicación, función de religar lazos sociales y bendición o castigo divino. | Diluvio, agua que sana, río sagrado, guardianes del agua, danza del agua, frutos del agua, otros. | Seguridad Solidaridad Adaptación Autorregulación Reciprocidad Respeto Cuidado Sustentabilidad Vitalidad Comunidad Sacralidad |
| Sociedad Moderna | El hombre está habilitado a dominar y adueñarse de la naturaleza. El control de las fuerzas naturales y de los otros hombres es la condición para el progreso. El progreso se traduce en bienestar. El desequilibrio del medio ambiente es un efecto no deseado del progreso | Recurso natural, factor de producción, vía de transporte de mercancías, insumo para la producción, bien económico, elemento de la naturaleza y producto industrial de la sociedad | Recursos hídricos, obras hidráulicas, agua potable, redes de agua, riego artificial, bombas de agua, mercado de agua, crisis del agua, guerra del agua. | Rentabilidad Progreso Control Confort Individualismo Salubridad Extractivismo Transformación Propiedad privada Mercado... |

Fuente. Vargas, 2006.

2.1.1. GLOSARIO

COLORANTE: Sustancias que cuando son aplicadas a un sustrato, imparten color. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción o por un enlace iónico o covalente (Gurses et al, 2016).

CROMOFOROS: Grupos funcionales que se encuentran en la molécula y determinan el color. (Gurses et al, 2016).

AUXOCROMOS: Grupos que por sí solos no producen color a una molécula; sin embargo, cuando se encuentran en conjugación con un cromóforo, aumentan la intensidad de color (Gurses et al, 2016).

COLORANTE REACTIVO: Sustancias de estructuras no saturadas, orgánicas y solubles en agua en medio ácido, básico y neutro. Tienen gran demanda debido a que dan coloraciones brillantes y poseen elevadas solideces a los tratamientos en húmedo, a la fricción, así como a la luz (Gurses et al, 2016).

PRODUCTO AUXILIAR TEXTIL: Compuestos químicos de diferentes propiedades usados como ayuda en el proceso de la industria textil. Los que más comúnmente se utilizan son: Humectantes, antiespumantes, detergentes, secuestrantes, dispersantes, desengrasantes, igualantes, antiqiebres, retardantes, etc (Gurses et al, 2016).

AGUA RESIDUAL: Agua cuyas características originales han sido modificadas por actividades humanas y requieren un tratamiento previo, antes de ser reusadas o vertidas a un cuerpo natural de agua o descargadas al sistema de alcantarillado (OEFA, 2014).

AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL: Resultan del desarrollo de un proceso productivo, incluyéndose a las provenientes de la actividad minera, agrícola, textil, energética, agroindustrial, entre otras (OEFA, 2014).

VALORES MÁXIMOS ADMISIBLES (VMA): Valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, que caracterizan a un efluente no doméstico que va a ser descargado a la red de alcantarillado sanitario, que al ser excedido causa daño a la salud, al ambiente y a las instalaciones de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales (OEFA, 2014).

METODOS DE OXIDACION AVANZADA: Métodos que usan oxidantes (químicos) para generar radicales $\cdot\text{OH}$ de alto potencial oxidante que descomponen las sustancias orgánicas y reducen los niveles DQO/DBO. (Bilinska et al, 2016).

TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO: La Electroquímica aplicada es el empleo de los procesos electroquímicos en cualquier tipo de aplicaciones industriales. Una de las principales aplicaciones industriales de la tecnología electroquímica es el tratamiento efectivo de aguas residuales con una elevada concentración de compuestos orgánicos persistentes. En electro-oxidación, el reactivo principal que se utiliza para eliminar los compuestos orgánicos en las aguas residuales textiles son los electrones (reactivo limpio) sin necesidad de añadir el reactivo adicional (Anglada et al, 2009).

TRATAMIENTO FOTOQUIMICO: En los métodos fotoquímicos se degrada las moléculas de contaminantes orgánicos persistentes empleando radiación UV en presencia de H_2O_2 y Fe^{2+} (Machulek et al, 2012).

TRATAMIENTO COMBINADO: Implican la combinación de procesos químicos, procesos físicos y biológicos. La aplicación de procesos combinados puede descomponer significativamente las moléculas de colorante en comparación con los procesos individuales (Su et al, 2016).

TERMINOLOGIA PARA METODOLOGIA DE SUPERFICIE DE

RESPUESTA (conceptos han sido tomados de Montgomery D., 2017):

DISEÑO EXPERIMENTAL: Conjunto específico de experimentos dada en una matriz y está compuesta por las diferentes combinaciones de niveles de las variables estudiadas que deben aplicarse experimentalmente para obtener la respuesta.

EXPERIMENTO CONTROLADO: Un estudio donde los tratamientos son impuestos sobre la unidad experimental en orden a observar una o más respuestas.

FACTOR: Una variable que potencialmente afecta la respuesta. Por ejemplo: la temperatura, el tiempo, la composición química, etc. Variables experimentales que pueden ser cambiadas independientemente.

TRATAMIENTO: Una combinación de uno o más factores.

NIVELES: Los valores que puede tomar un factor. Por ejemplo, en variable codificada para dos niveles: -1, +1, para tres niveles: -1, 0, +1.

EFEECTO: En cuanto un factor principal o interacción entre dos factores influencia la respuesta o respuestas.

ESPACIO DE DISEÑO: Rango de valores sobre los que los factores son variados. Se define por los valores mínimo y máximo de las variables experimentales estudiadas.

PUNTOS DE DISEÑO: Los valores de los factores a la cual es llevado a cabo el experimento. Un punto de diseño es un tratamiento. Usualmente los puntos de diseño son codificados. Por ejemplo, un factor a dos niveles es codificado como -1 para el nivel bajo y +1 para el nivel alto.

SUPERFICIE DE RESPUESTA: Desconocido, representa la respuesta media a cualquier nivel dado de los factores en el espacio de diseño.

PUNTO CENTRAL: Empleado para medir la estabilidad, variabilidad del proceso, así como chequear la curvatura sobre la superficie de respuesta.

RESPUESTA: O variable dependiente. Son los valores medidos de los resultados de los experimentos.

RESIDUAL: Es la diferencia entre el resultado experimental y el resultado calculado por el modelo para un conjunto determinado de condiciones. Un buen modelo matemático adaptado a los datos experimentales debe presentar valores de residuos bajos.

RESOLUCIÓN DE UN DISEÑO: Es la habilidad para separar efectos principales e interacciones de orden bajo unos de otros. Mientras más alta sea la resolución, mejor el diseño experimental.

REPLICACION: Es cuando se repite el diseño una 2da, 3ra, etc vez. Por ejemplo, si su diseño es $2^2=4$ pruebas y desea 3 réplicas, entonces su experimento tiene $3 \times 2^2=12$ pruebas. Una réplica no es lo mismo que medidas repetidas que se hace sobre la misma unidad, sino que es un experimento repetido. Replicación va a ayudar a tener estimados de efectos más exactos. Réplicas deben ser pruebas que se realizan casi al mismo tiempo (por ejemplo, el mismo día) para asegurar que todas las condiciones controladas del experimento son aproximadamente las mismas. Si esto no es posible es mejor utilizar bloques de experimentos.

2.1.2. MARCO LEGAL

2.1.2.1. NORMAS ESPECÍFICAS EN LA GESTION DEL RECURSO HIDRICO

La gestión de recursos hídricos cuenta con una normativa legal hacia su uso sostenido. A continuación (Aquino P., 2017) se detalla el marco legal aplicable a la gestión sostenible de las aguas residuales.

- La Constitución Política del Perú en el numeral 22 del artículo 2, reconoce como derecho fundamental de la persona humana, a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida.
- Ley No 30588 en la que se reconoce el derecho de toda persona de acceder de forma progresiva y universal al agua potable. El estado garantiza este derecho priorizando el consumo humano sobre otros usos.
- Decreto Supremo No 007-2010-AG que declara de interés nacional la protección de la calidad del agua en las fuentes naturales y sus bienes asociados, con el objeto de prevenir el peligro de daño grave o irreversible que amenace a dichas fuentes y la salud de las actuales y futuras generaciones.
- Ley N° 28611. Ley General del ambiente, indica que toda persona tiene el derecho irrenunciable a vivir en un ambiente saludable, equilibrado y adecuado para el pleno desarrollo de la vida. El estado promueve el tratamiento de las aguas residuales con fines de reutilización considerando como premisa la obtención de la calidad necesaria de reúso sin afectar la salud humana, el ambiente o las actividades en las que se reutilizan.
- Decreto Supremo No 010-2019-VIVIENDA, establece los valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de agua no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, a fin de que no represente riesgo significativo para la salud de las personas, del medio ambiente y evite el deterioro de instalaciones de infraestructura sanitaria.

El Perú también cuenta (Aquino P., 2017) con una política (Política Nacional de Saneamiento) y más de cuatro planes y estrategias (Plan Nacional de Saneamiento 2017-2021, Estrategia Nacional para el Mejoramiento de la Calidad de los Recursos Hídricos, Plan Nacional de Recursos Hídricos, Política y estrategia Nacional de recursos Hídricos, Plan Nacional de Acción Ambiental, Plan Bicentenario y Política Nacional del Ambiente) orientadas a la gestión sostenible de los recursos hídricos a mediano y largo plazo, pero falta

su integración a efectos de generar políticas coordinadas en la gestión eficiente de los recursos hídricos y aguas residuales.

2.2. ANTECEDENTES DE INVESTIGACION

Luego de revisar la Bibliografía pertinente al tema planteado, se ha podido seleccionar e incluir los siguientes trabajos de investigación realizados:

Murthy et al (2011), investiga la Oxidación electroquímica de un agua residual textil colectado de una empresa textil, emplea Acero Inoxidable como ánodo. Los resultados han sido reportados en términos de porcentaje de remoción de DQO, color y variaciones de DBO/DQO para diferentes densidades de corriente (12 A/m^2 , 24 A/m^2 y 48 A/m^2). DQO ha sido reducido en 52%, 63% y 71% respectivamente. Color ha sido reducido en 41%, 55% y 77% respectivamente. La biodegradabilidad ha sido mejorada a causa del incremento de la razón de DBO/DQO de 0,1 a 0,58. También incrementando la densidad de corriente se mejoró la oxidación y velocidad de remoción de contaminantes. Se concluye que el ánodo de acero inoxidable es efectivo en el tratamiento y puede ser usado como una etapa de pre tratamiento.

La importancia de este artículo en el presente trabajo es que indica cuáles son las variables importantes a tener en cuenta en el proceso electroquímico y su posible aplicación en métodos de tratamiento combinado.

Dogan et al. (2012), estudia la remoción de color y DQO de un agua residual textil conteniendo el CI Vat Blue 1: Indigo por oxidación electroquímica. El proceso ha sido llevado a cabo en una celda electrolítica de tipo batch a potencial constante usando electrodos de platino. Se ha mostrado completa remoción de color en tiempos muy cortos (16 minutos) a pH 2 por aplicación de un voltaje continuo entre los electrodos de platino. Experimentos repetidos extendidos a 40 minutos causan una considerable reducción del DQO (46%) debido principalmente a la oxidación de Indigo. Se concluye que el método electroquímico puede ser usado efectivamente como método de pre tratamiento alternativo para reducir el DQO y color en efluentes textiles antes de su tratamiento convencional.

Este artículo es importante porque indica cuáles son las variables de proceso a tener en cuenta en el proceso de tratamiento electroquímico y su posible aplicación en métodos de tratamiento combinado.

Punzi et al (2012), las eficiencias de oxidación foto Fenton homogénea y heterogénea han sido comparados para el tratamiento de un colorante azo contenida en un agua residual sintética. La influencia de parámetros tales como la presencia de cloruro de sodio y almidón han sido evaluados y dosaje óptimo de hierro y peróxido de hidrogeno han sido determinados. Decoloración completa de Remazol Rojo RR ha sido conseguida a todas las concentraciones de NaCl y almidón investigadas. Mineralización en términos de reducción de DQO fue de 96 % en el tratamiento homogéneo y de 93% en el tratamiento heterogéneo, pero decreció con el incremento de concentración de NaCl y almidón. La oxidación homogénea mostró mayor eficiencia en tratar el agua residual sintética conteniendo Remazol Azul RR o una mezcla de Remazol Azul RR y Remazol Rojo RR. La mineralización fue más baja para remazol Rojo RR que muestra la dependencia del tratamiento de la estructura del colorante.

Este artículo es importante porque indica cuáles son las variables de proceso a tener en cuenta en el proceso de tratamiento fotoquímico y la influencia de NaCl cuando está presente en la matriz acuosa.

Blanco et al (2014), Oxidación foto Fenton en combinación con un reactor Batch de secuenciamiento aerobio ha sido investigado a escala de banco para degradar y reusar un agua residual textil con un contenido de carbono orgánico total (COT)=390 mg/L y DQO=1560 mg O₂/L. Las variables independientes que han sido consideradas para la evaluación del proceso oxidativo fueron la temperatura, concentraciones de H₂O₂ y Fe(II). Los mejores resultados en el tratamiento han sido obtenidos aplicando proceso foto fenton y una etapa de pulido, con una reducción de 75% de COT después de 25 ciclos. El proceso foto fenton acoplado con las condiciones: [Fe(II)]=66,5 mg/L, [H₂O₂]=1518 mg/L, T=25 °C y pH=2,7 consigue una reducción de DQO y COT de 97 y 95 % respectivamente. Finalmente, en orden a conseguir

calidades de agua para su re-uso interno, el agua resultante ha sido acondicionado empleando osmosis inversa.

Este artículo es importante porque indica cuáles son las variables de proceso y rangos de valores a tener en cuenta en el proceso de tratamiento fotoquímico.

Manenti et al (2014), estudia la performance de un sistema de tratamiento multietapa para tratar un agua residual real. Proceso de electrocoagulación (EC), oxidación foto-Fenton y degradación biológica de lodos activos han sido integrados en modo batch. La performance del sistema de tratamiento integrado ha sido evaluada de acuerdo a tres variables de respuesta: Demanda Química de Oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD) y índice de biodegradabilidad. Basado en pruebas preliminares, el tratamiento de EC ha sido apropiado como primera etapa del sistema integrado, seguido del proceso foto-Fenton. Un foto reactor ha sido utilizado para estudiar la influencia de las variables foto-Fenton sobre la performance del proceso. El mejoramiento de algunos indicadores biológicos relacionados a la biodegradabilidad de contaminantes orgánicos ha sido investigado en un foto-reactor a escala piloto. Un reactor biológico de lodos activados a escala de laboratorio ha sido empleado como etapa final de tratamiento en orden a conseguir los límites de descarga. Degradación parcial de contaminantes orgánicos ha sido alcanzado por el proceso de electrocoagulación con una reducción de 36 % en DQO. En la segunda etapa de tratamiento, un índice de biodegradabilidad de 70% ha sido conseguido por ajuste de las condiciones foto-Fenton a 100 mg Fe^{2+} /L, pH=2,8, 12 mM de H_2O_2 y 6,9 kJ/L de energía acumulada. Desde un DQO inicial de 1200 mg O_2 /L en el agua residual textil, se llegó a un DQO de 139 mg O_2 /L en el efluente, a la salida del proceso biológico que está por debajo de los límites establecidos por la legislación portuguesa.

Este artículo es importante porque emplea un método combinado como método efectivo para el tratamiento de un agua residual textil.

Torrades et al (2014), realizan un trabajo empleando reactivo Fenton y radiación UV a escala de laboratorio para el tratamiento de un agua residual

real de una empresa textil española. Metodología de superficie de respuesta y un diseño factorial 2^3 han sido empleados para evaluar los efectos de tres variables independientes del proceso oxidativo: Temperatura y concentraciones Fe(II) y H_2O_2 . En la optimización del proceso se obtuvo como coeficiente de correlación del modelo (R^2) de 0,985 y 0,99 para los tratamientos Fenton y foto-Fenton respectivamente. Condiciones de reacción óptimas fueron: pH=3, T=298 K, $[\text{H}_2\text{O}_2]=73,5$ mM, $[\text{Fe(II)}]=1,79$ mM y tiempo de tratamiento de 2 horas para un agua residual con DQO inicial de 1705 mg/L O_2 . La combinación de tratamientos Fenton y foto-Fenton ha sido altamente efectivo para el tratamiento del agua residual textil con resultados de 62,9% y 76,3% en la reducción de DQO para tratamiento Fenton y foto-Fenton respectivamente.

Este artículo es importante porque indica cuáles son las variables de proceso a tener en cuenta en el proceso de tratamiento fotoquímico.

Nadeem et al (2017), después del tratamiento biológico, utilizaron diferentes procesos de oxidación avanzada (AOP) para tratar las aguas residuales de teñido textil real como un paso final para eliminar el color, la DQO y otros compuestos orgánicos refractarios, que se eliminaron parcialmente mediante un proceso biológico. En este estudio, el efluente tratado biológicamente obtenido de una industria textil se trató para reciclarlo en el procesamiento húmedo textil para teñir. El agua residual presenta un color lila, con un número de cromaticidad promedio (DFZ) de 100.8, pH alcalino (7.9), valor de DQO de 186.5 mg/L y carbono orgánico total (COT) de 62.3 mg/L. Se propone una solución de reciclaje de circuito cerrado de agua después de probar una serie de opciones de tratamiento para lograr la sostenibilidad en el consumo de agua industrial. Se evaluó UV/ H_2O_2 / O_3 como la combinación más efectiva con un potencial de reutilización de 663,000 m^3 /año (con 85% de recuperación de agua, 100% de color y 60.1% de eliminación de DQO), mientras que el desempeño del ozono (O_3), ozono/ultravioleta (O_3 /UV) y ozono/peróxido de hidrógeno (O_3 / H_2O_2) fue casi lo mismo. Sin embargo, las mayores eliminaciones de color y DQO se lograron utilizando la oxidación de Fenton, pero el potencial de reutilización fue cero. Las aguas residuales tratadas (por

O_3 , O_3/UV , $UV/H_2O_2/O_3$, O_3/H_2O_2) se reciclaron de forma segura para teñir con 35% y 20% menos de adición de $NaCl$ y Na_2CO_3 al baño de tinte, respectivamente. El ahorro estimado se calculó en 122,400 US \$/año para esta reducción.

Soares et al (2017), informa una estrategia de tratamiento integrada para aguas residuales de teñido de poliéster-algodón sintético, que combina procesos de oxidación biológicos y fotoquímicos. La biodegradabilidad de todos los componentes, colorantes y los productos auxiliares de teñido, presentes en las aguas residuales textiles de teñido de poliéster sintético se analizaron. Más del 80% de los componentes son fácilmente biodegradables, siendo posible lograr su eliminación completa por oxidación biológica. En consecuencia, las aguas residuales sintéticas se sometieron en primer lugar a una oxidación biológica, logrando una eliminación de carbono orgánico disuelto (COD) del 76%. Por otro lado, la fotólisis del peróxido de hidrógeno usando radiación UVC mostró eficiencias de decoloración del 71% (método Pt-Co), consumiendo 14.1 mM H_2O_2 y 3.1 kJUVCL de dosis de energía (tiempo = 95 min; lámpara UVC de 6W; pH natural = 8.4; $T = 30\text{ }^{\circ}C$). Se evaluó el efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno, la potencia de lámpara, el pH y la temperatura de la solución sobre la eficacia de UVC/H_2O_2 para la decoloración de las aguas residuales. Durante la reacción fotoquímica se detectaron algunos ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como ácido oxálico, ácido maleico y ácido tartárico.

La estrategia de tratamiento combinado fue capaz de lograr una calidad de aguas residuales de acuerdo con los límites de descarga impuestos por la legislación.

Lak et al (2018), investigó la aplicación del proceso foto-Fenton para tratar el lixiviado de vertederos con un consumo mínimo de energía y eficiencias máximas de eliminación de DQO, simultáneamente. Realizó una evaluación operativa del proceso foto-Fenton en términos de variables pH, relación molar

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ y dosis de Fe^{2+} . Diseño compuesto central (DCC) basado en la metodología de superficie de respuesta (MSR) se aplicó para el análisis estadístico y la optimización de los parámetros objetivo. La aplicación de luz UV en el proceso Fenton (es decir, el proceso foto-Fenton) aumentó la eficiencia de eliminación de DQO hasta en un 10%. Los resultados mostraron que el tratamiento foto-Fenton es capaz de eliminar la DQO en más del 80% de la DQO inicial (es decir, 17.200 mg/L de lixiviado de vertedero AradKooh), aplicando una concentración de hierro de 195–265 mM, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ molar relación de 15.50–20.55 y el valor de pH de oxidación de 3.75–5.55 (otras condiciones fueron el tiempo de oxidación de 30 min, el pH de coagulación de 8 y el tiempo de coagulación de 25 min). La regeneración de Fe (II) a partir de Fe (III) por irradiación con luz UV dio como resultado una degradación mayor de DQO que la del proceso convencional de Fenton, y también redujo la cantidad de consumo de catalizador de hierro (se observó una reducción de aproximadamente el 25%).

Silva et al (2018), aplicó diversos procesos de oxidación avanzada química y electroquímica (POA/POAE) como un paso de pulido para la remediación de un agua residual textil, en relación con su descarga al medio ambiente y su reutilización en la industria textil. Las aguas residuales textiles fueron previamente sometidas a tratamiento biológico, clarificación y filtración. Se compararon los siguientes procesos: fotólisis de peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta UVC (H_2O_2/UVC), oxidación anódica (OA) con H_2O_2 electro generada (OA- H_2O_2) y OA- H_2O_2 con radiación UVC (OA- H_2O_2/UVC). Además, se evaluó la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el proceso H_2O_2/UVC y la influencia de la densidad de corriente en el proceso OA H_2O_2/UVC . La eficiencia de los POA/POAE se evaluó en términos de decoloración y mineralización. La capacidad de decoloración de los diversos procesos para tiempos de hasta 25-30 minutos de reacción podría organizarse en la siguiente secuencia: OA>OA- H_2O_2/UVC \approx H_2O_2/UVC > OA- H_2O_2 . Para tiempos de tratamiento superiores a 25-30 min, los procesos OA- H_2O_2/UVC y H_2O_2/UVC proporcionaron una mayor decoloración que el proceso OA.

Aydiner et al (2019), demuestra nuevas aplicaciones tecnológicas del reactor de oxidación de membrana híbrida (MOR) que comprende la ultrafiltración mejorada Fenton o foto-Fenton (FEUF y pFEUF), para tratar las aguas residuales de lavado textil. Se exploraron sus rendimientos híbridos comparativos en base a análisis de superficie de respuesta de diseños experimentales de Taguchi que fueron optimizados para respuestas maximizadas en el consumo mínimo de oxidantes y ácidos. De once variables específicas, las que afectan el rendimiento del tratamiento híbrido a niveles significativos se encontraron como cantidad de H_2O_2 , tiempo de proceso, tipo de membrana, concentración de Fe^{2+} y temperatura. El tratamiento con pFEUF mostró una mejor y más rápida eficiencia de eliminación de compuestos orgánicos que con FEUF, y se vio que el proceso de UF se vio más afectado por las condiciones operativas cambiantes en pFEUF. Los contaminantes orgánicos fueron oxidados por $56.6 \pm 8.7\%$ de degradación y $31.5 \pm 3.2\%$ de mineralización, mientras que UF permitió una contribución sinérgica al rendimiento híbrido de MOR en $38.1 \pm 4.7\%$ y $17.3 \pm 3.1\%$, respectivamente. En comparación con el MOR simultáneo y la UF externa después de Fenton, el MOR secuencial se encontró como la mejor solución con una eficiencia de 84.5% de DQO, 70.5% de COT y $155.6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$. Los efluentes podrían producirse fácilmente con una calidad adecuada para descargar directamente al sistema de infraestructura de alcantarillado, lo que da como resultado un tratamiento completo. Este estudio demostró que las técnicas MOR desarrolladas son tecnológicamente favorables para el tratamiento de aguas residuales orgánicas industriales debido a los altos rendimientos del tratamiento y la menor necesidad de recursos, tiempo y tierra.

Bilinska et al (2019), estudia las ventajas de la electrocoagulación (EC) acoplado a la ozonización (O_3) como operaciones de un paso ($EC + O_3$) y dos pasos ($EC \rightarrow O_3$). La combinación de EC y O_3 , que funcionan bien en un ambiente salado, dio muy buenos resultados en el caso de soluciones

acuosas y aguas residuales industriales reales que contienen Reactive Black 5 (RB5). Se logró una eliminación de color muy alta, más del 95%, con un tiempo de tratamiento muy corto (menos de 18 minutos, mientras que se requirieron aproximadamente 60 minutos en el caso de O_3 individual). Al mismo tiempo, la dosis de ozono aplicada se redujo de 1.69 g/L, cuando se usaba solo O_3 , a menos de 0.3 g/L para $EC \rightarrow O_3$. Los resultados del análisis de eliminación de color y mineralización indicaron la alta eficiencia de los procesos $EC + O_3$ y $EC \rightarrow O_3$; sin embargo, la evaluación de costos reveló que el tratamiento $CE \rightarrow O_3$ fue más ventajoso.

Pan et al (2019), presenta tecnologías de membrana junto con procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POAE) para el tratamiento de aguas residuales. Se discuten varios POAE, incluyendo oxidación anódica electroquímica, electrocatálisis, fotoelectrocatalisis y electro-Fenton integrados con tecnologías de membrana para el tratamiento efectivo de aguas residuales.

Popat et al (2019), estudio la degradación de aguas residuales a través de una combinación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POAE) y tratamiento biológico. Para mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales, se aplicó el proceso Electro-Fenton, junto con la adición externa de persulfato, antes del tratamiento biológico.

Se estudió el efecto del voltaje, la concentración de catalizador y la dosificación de persulfato. Las condiciones optimizadas seleccionadas para los experimentos fueron pH-3, área efectiva- 25 cm², espacio entre electrodos- 1 cm mientras el voltaje de 10 V, la dosis de persulfato de 200 mg/ L y la dosis de catalizador de 10 mg/L se optimizaron durante los experimentos que condujeron al 60% de la eficiencia de eliminación de DQO en el curso de 1 h de electrólisis. La adición de alcohol terc-butílico y etanol reveló la existencia de radicales sulfato e hidroxilo como los oxidantes principales que ayudan en la degradación de contaminantes mediante la combinación de POAE y

tratamiento biológico. Se logró una eficiencia general de eliminación de DQO del 94%. Por lo tanto, para la degradación de contaminantes orgánicos, el proceso combinado sirve para ser una opción de tratamiento efectivo y eficiente.

Zazou et al (2019), aborda el tratamiento de efluentes reales, que contienen una mezcla de colorantes reactivos (principalmente azul de metileno), mediante electrocoagulación (EC) junto con procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POAE) como la peroxi-coagulación (PC), oxidación anódica (OA) y electro-Fenton (EF), individualmente. Para elegir el proceso de tratamiento adecuado, los criterios clave deben ser una mayor eficiencia de degradación y un consumo mínimo de energía. Los efluentes textiles se caracterizan fisicoquímicamente y se investigaron los parámetros de funcionamiento, es decir, el pH inicial, la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis. El consumo de energía del tratamiento de aguas residuales se evaluó para cada proceso combinado. Los resultados destacaron la alta eficiencia de los procesos electroquímicos en la degradación efectiva de contaminantes orgánicos en las condiciones óptimas de operación. Entre los procesos electroquímicos de oxidación avanzada probados, se prefería el tratamiento secuencial de EC-EF y era bastante efectivo, ya que proporcionaba un radical hidroxilo electro generado especialmente cuando se usaba el diamante dopado con boro. Así, se lograron eliminaciones de 97%, 100% y 100% para, respectivamente, COT, turbidez y eliminación de color mediante el uso del proceso combinado EC-EF.

En cuanto al nivel de eficiencia y costo operativo, el proceso combinado EC-EF ofrece muchas ventajas que permiten la reutilización del agua tratada para otros fines.

2.3. BASES TEORICAS

2.3.1. COLORANTES REACTIVOS

La luz visible (ver figura 1), es la parte del espectro electromagnético (Gurses et al, 2016) con longitudes de onda entre el límite rojo a aproximadamente 700 nm y el límite violeta de 400 nm. Valores típicos para los colores espectrales son rojo, 650 nm; naranja, 600; amarillo, 580; verde, 550 y 500; y azul, 450nm.

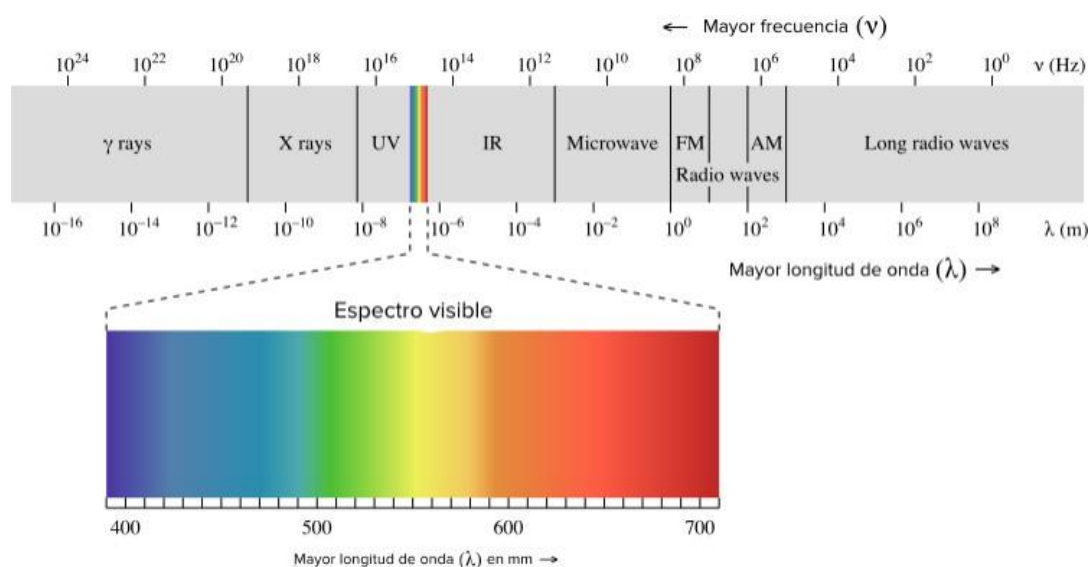


Figura 1. Espectro electromagnético.

Fuente: Imagen tomada de la ChemWiki de UC Davis (Universidad de California en Davis).

Cuando la luz incide sobre un objeto, una parte de las ondas son absorbidas y otra parte es reflejada y es captada por nuestros ojos, que son los responsables de transformar estas ondas en señales con las que el cerebro interpreta y aporta la sensación de visualizar y reconocer un determinado color. El proceso de la visión se muestra en la figura 2.

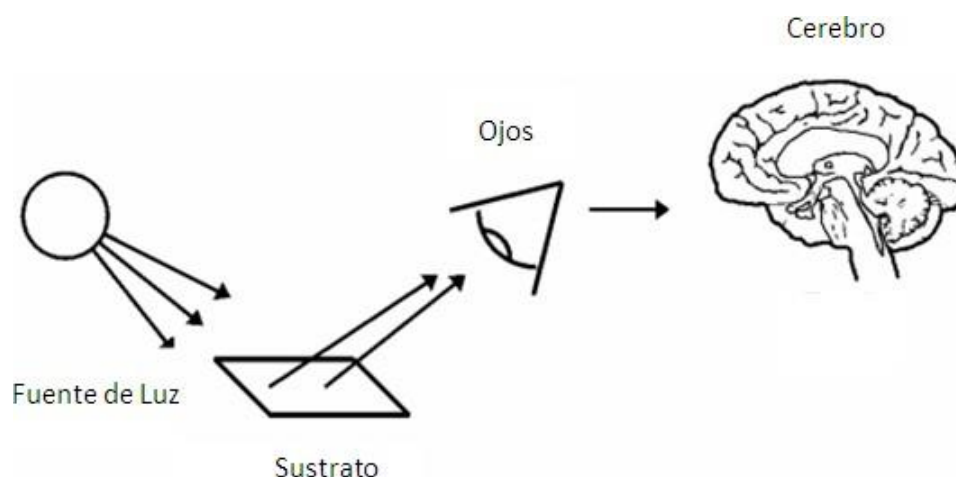


Figura 2. El proceso de la visión. **Fuente.** Brady R., 2017.

Un colorante es una sustancia capaz de impartir su color a un sustrato (papel, algodón, cuero, etc) dado. Son de tipo natural (se obtienen de materias vegetales) y sintéticos (se basan en compuestos de petróleo). Debe ser soluble en el medio de aplicación, generalmente agua. Las propiedades colorísticas, se definen casi exclusivamente por su estructura química.

La absorción de radiaciones electromagnéticas en las regiones UV y visible por una molécula de colorante (ver figura 3) provoca la excitación electrónica y un electrón se mueve de un nivel de energía electrónico más bajo a otro más alto. Un grupo covalentemente insaturado responsable de la absorción en la región UV o visible se conoce como **cromóforo**. Por ejemplo, $C = C$, $C \equiv C$, $C = O$, $C \equiv N$, $N = N$, NO_2 , etc. Si un compuesto absorbe luz en la región visible (400-800 nm), solo entonces aparece coloreado. Por lo tanto, un cromóforo puede o no impartir color a un compuesto dependiendo de si el cromóforo absorbe radiación en la región visible o UV.

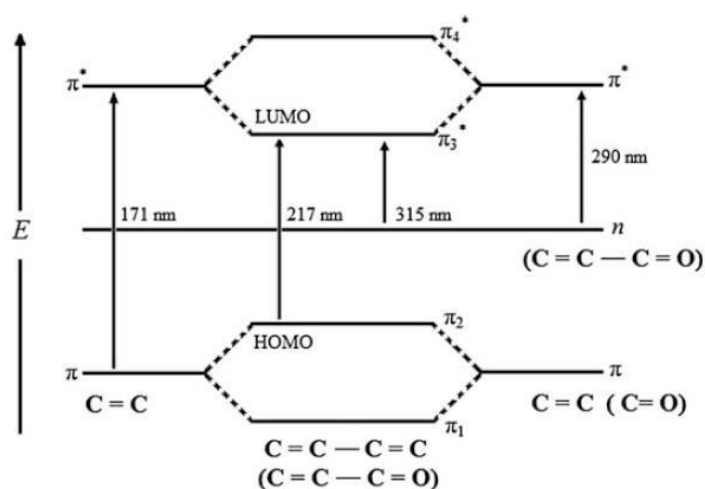


Figura 3. Energías relativas de transiciones electrónicas en sistemas conjugados. **Fuente.** Gurses et al, 2016

Los colorantes reactivos (Lewis, 2014) son una clase muy exitosa de tintes sintéticos modernos debido a su amplia gama de colores, su flexibilidad en la aplicación y sus excelentes propiedades de solidez que ofrecen cuando se tiñen en algodón, lana y seda.

Los colorantes reactivos a la fibra son compuestos orgánicos coloreados que son capaces de formar un enlace covalente entre los grupos reactivos de la molécula de colorante y los grupos nucleófilos en las cadenas de polímero dentro de la fibra. En consecuencia, los colorantes se vuelven químicamente parte de la fibra mediante la producción de enlaces colorante-polímero, por ejemplo, con los grupos hidroxilo de la celulosa, los grupos amino, hidroxilo y mercapto de las proteínas, y los grupos amino de las poliamidas.

Las características estructurales de una molécula de colorante reactivo típico son (Wadia, D., 2015): uno o dos grupos reactivos, un grupo cromóforo, un grupo puente y un grupo solubilizante. Cada grupo tiene un efecto sobre las propiedades físicas de la molécula de colorante total. Estos incluyen color, tamaño molecular, capacidad de difundirse en fibras, solubilidad, sustentividad, sensibilidad a la sal, resistencia a la luz, etc

Grupos Reactivos: Es importante entender (Fisher A., 2017) qué hace que los colorantes sean atraídos por las fibras y luego sean retenidos por ellos. En el teñido existen cuatro tipos diferentes de fuerzas de atracción o enlace: enlaces iónicos, enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van Der Waals. Los enlaces covalentes son enlaces primarios y son fuertes, están formados por átomos que comparten un par de electrones. Se necesitará un alto grado de energía para romper estos enlaces. La resistencia, el tipo y el grado de enlace químico entre un tinte y una fibra controlarán su solidez, en particular su solidez química y húmeda. Los colorantes reactivos para algodón y lana son los únicos colorantes que utilizan este sistema de unión como su principal método de unión.

La intensidad relativa de las cuatro fuerzas de unión a la fibra, se muestran en el cuadro 7, de las más fuertes (covalentes) a las más débiles (fuerzas de van der Waals).

Cuadro 7. La intensidad relativa de las cuatro fuerzas de unión

| Tipo de enlace | Intensidad relativa |
|--------------------------|---------------------|
| Covalente | 30 |
| Iónico | 7 |
| Enlaces de Hidrogeno | 3 |
| Fuerzas de van der Waals | 1 |

Fuente. Fisher A., 2017.

Los colorantes reactivos (M. Clark, 2011) deben su capacidad de formación de enlaces covalentes a la presencia de los grupos reactivos en su estructura. Los grupos reactivos importantes que incluyen los sistemas reactivos monofuncionales y bifuncionales se enumeran en el cuadro 8.

Sistemas reactivos monofuncionales pueden reaccionar solo una vez con los grupos nucleofílicos de la fibra. Algunos ejemplos son los sistemas de halotriazina y vinilsulfona.

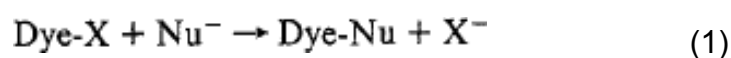
Cuadro 8. Sistemas reactivos importantes en colorantes reactivos

| Sistema | Nombre Comercial |
|---|------------------|
| Monofuncional | |
| Monoclorotriazina | Procion H |
| Monofluorotriazina | Cibacron F |
| Tricloropirimidina | Drimarene X |
| Difluorocloropirimidina | Drimarene K |
| Dicloroquinoxalina | Levafix E |
| Sulfatosetilsulfona | Remazol |
| Sulfatosetilsulfonamida | Remazol D |
| Vinilo Sulfona | |
| Bifuncional | |
| Bis - monoclorotriazina | Procion HE |
| Bis - mononicotinotriazina | KayacelonReact |
| Monochlorotriazinesulphatoethylsulphone | Sumifix Supra |
| Monofluorotriazinesulfatoetilsulfona | Cibacron C |

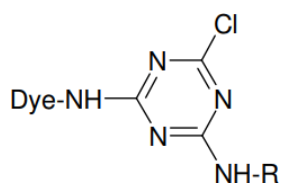
Fuente. Wadia, D., 2015

Sistemas reactivos bifuncionales contienen dos centros reactivos separados para la reacción con grupos adecuados en la fibra. También tienen el potencial de combinarse con más de un grupo en la molécula de la cadena de fibra. En la figura 4 se muestra ejemplos de la estructura química de centros reactivos importantes empleados en colorantes reactivos.

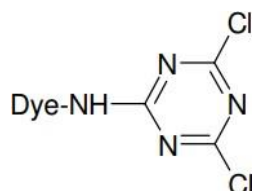
Como moléculas, los colorantes solubles en agua con sustituyentes funcionales deben reaccionar con iones celulosa. Para simplificar y por conveniencia al hablar sobre sus reacciones de tintura, se puede identificar las moléculas de tinte reactivo como **Dye-X**, donde la palabra tinte incluye todos los componentes físicos y estructurales de un tinte reactivo de celulosa soluble en agua, excepto el grupo saliente **X**. Todas las fibras reactivas reaccionan con reactivos nucleofílicos, y las reacciones globales, independientemente de sus mecanismos, pueden representarse mediante la siguiente fórmula (M. Clark, 2011):



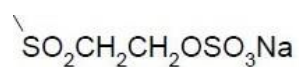
Donde **Nu⁻** es cualquier anión nucleófilo y **X** es el grupo saliente.

Estructura químicaCentro reactivo

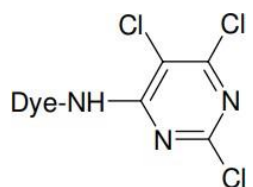
Monoclorotrizina



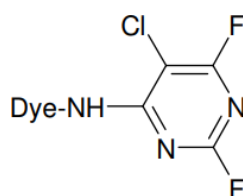
Diclorotriazina



Vinilsulfona



Tricloropirimidina



Difluoropirimidina

Figura 4. Estructuras químicas de centros reactivos. **Fuente.** Wadia, D., 2015.

La figura 5 muestra el proceso de fijación de dicloro-s-triazina sobre fibras celulósicas.

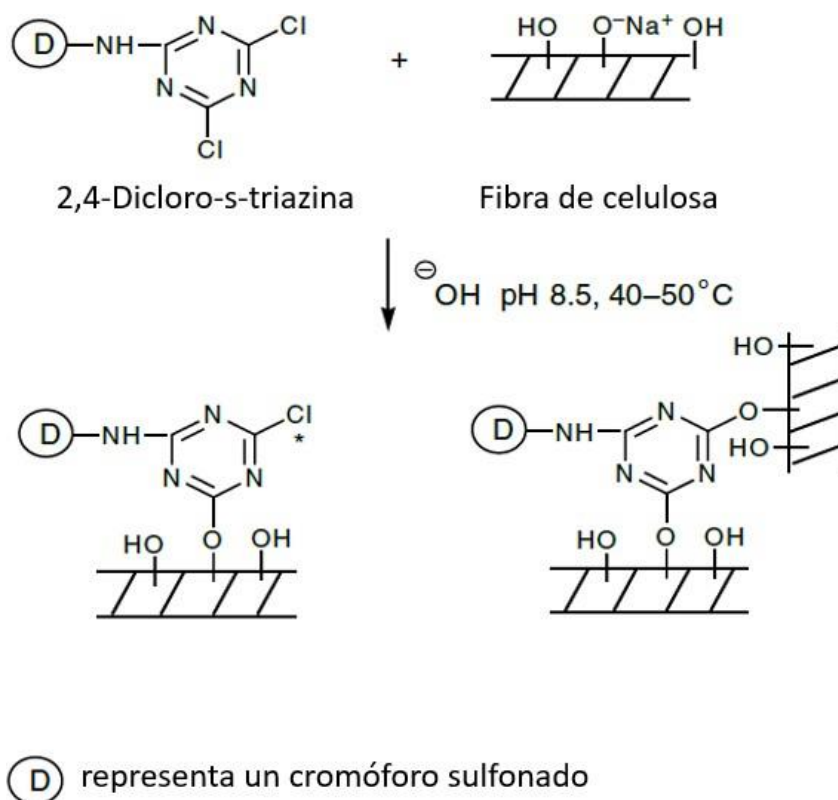


Figura 5. Proceso de fijación dicloro-s-triazina sobre fibras celulósicas. **Fuente.** M. Clark, 2011.

Grupos Cromóforos: Los grupos cromóforos (Gurses et al, 2016) poseen un extenso sistema de doble enlace conjugado que contiene grupos insaturados y aportan color a las fibras textiles. En la práctica cromóforos de tipo monoazo, disazo, monoazometalizado, disazometalizado, formazan, antraquinona, trifenodioxazina y ftalocianina se utilizan en la preparación de colorantes reactivos. En la figura 6 se muestran ejemplos de grupos cromóforos.

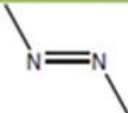
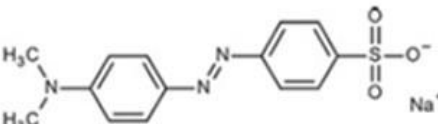
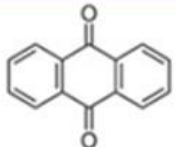
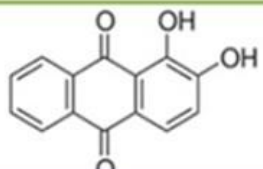
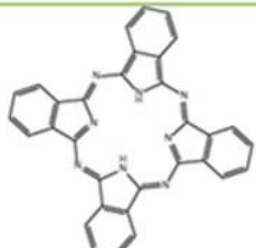
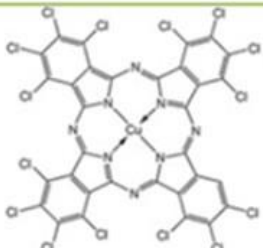
| Grupos cromofóricos | Muestra de colorante |
|---|--|
|  Azo |  Anaranjado de metilo |
|  Antraquinona |  Alizarina |
|  Ftalocianina |  Pigmento verde 7 |

Figura 6. Ejemplos de grupos cromóforos y colorantes que los contienen en su estructura. **Fuente.** Gurses, 2016.

La intensidad del color se puede aumentar en una molécula de tinte mediante la adición de sustituyentes que contienen pares únicos de electrones al anillo de arilo tales como: $-OH$, $-N^+$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_1R_2$. Estos grupos conocidos como auxocromos modifican la habilidad para absorber luz, y alteran la longitud de onda o la intensidad de absorción.

La molécula de colorante que contiene al cromóforo y auxocromo se conoce como cromógeno. Como ejemplo, en la figura 7 se muestra los componentes responsables del color para 4-Hydroxyazobenzene (Solvent Yellow 7).

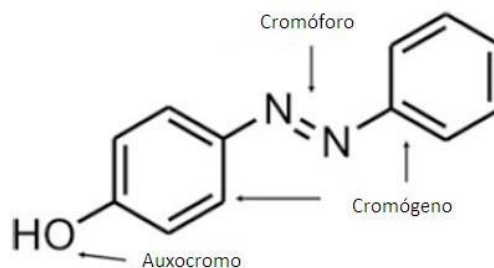


Figura 7. Los componentes de 4-Hydroxyazobenzene.

Fuente. Gurses et al, 2016

Grupos puente: Un grupo puente (Gurses et al, 2016) es el grupo que vincula el sistema reactivo con el cromóforo. Si bien estos grupos son necesarios por razones sintéticas, también influyen significativamente en la reactividad, el grado de fijación, la estabilidad del teñido reactivo y otras características del teñido, como la sustentividad y la migración. El grupo puente típico es un grupo imino (-NH-). Los grupos carboxamida y sulfonamida son estables y se pueden usar como grupos puente en una medida limitada.

Grupos de solubilización: Para hacer que el colorante sea de importancia industrial, los químicos del color alteran la solubilidad del compuesto e incluyen grupos para hacer que el colorante sea soluble en agua (Gurses et al, 2016). El grupo de solubilización dominante en colorantes reactivos es el sustituyente sulfónico. Ejemplos incluyen el grupo ácido sulfónico $-\text{SO}_3\text{H}$ o el grupo ácido carboxílico $-\text{COOH}$ o sus sales de sodio como $-\text{SO}_3\text{Na}$ y $-\text{COONa}$.

Ejemplos de moléculas de colorante monofuncionales y bifuncionales que muestran sus características estructurales se muestran en las figuras 8 y 9.

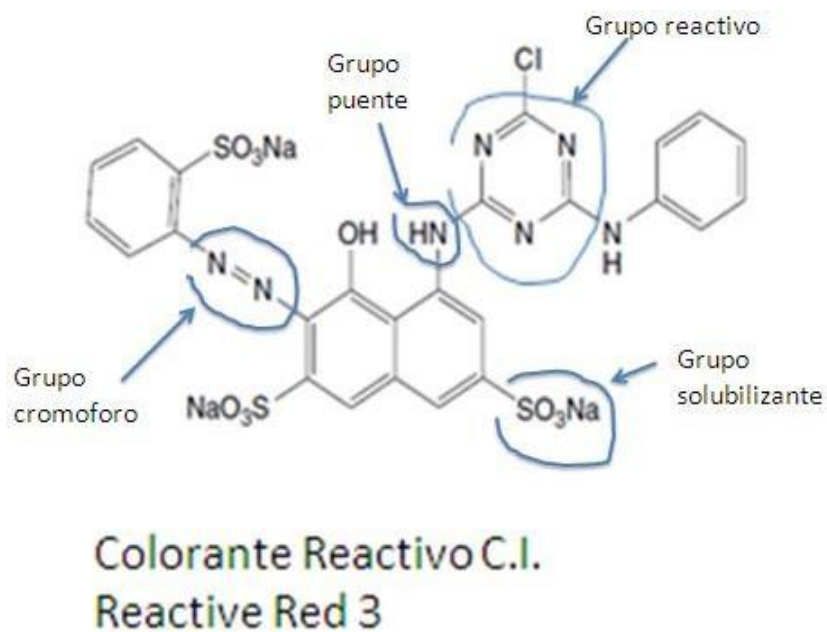


Figura 8. Estructura colorante reactivo Monofuncional. **Fuente.** M. Clark, 2011.

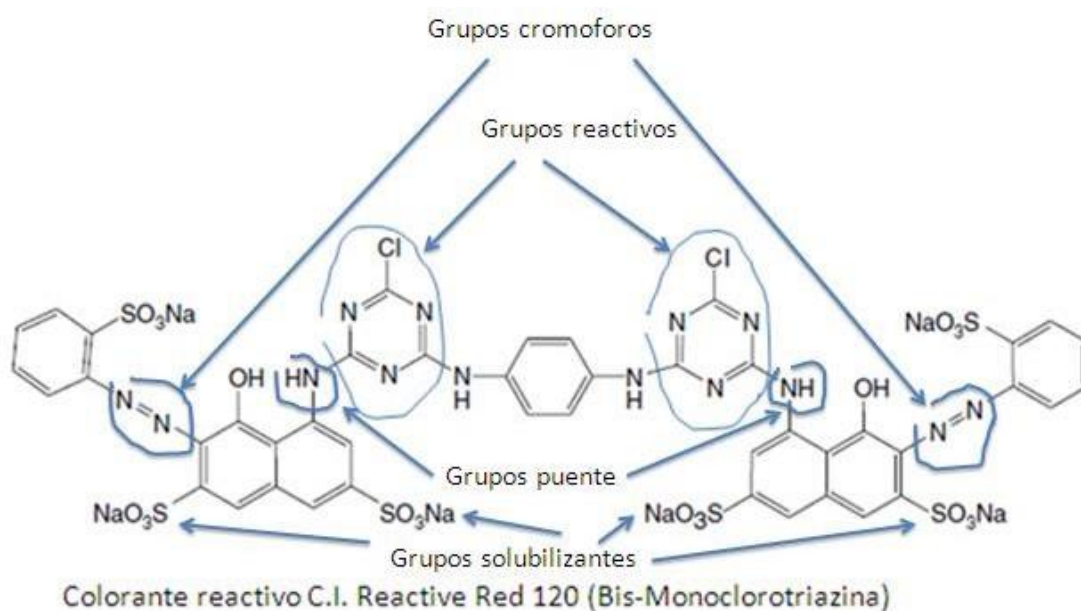


Figura 9. Estructura colorante reactivo Bifuncional. **Fuente.** M. Clark, 2011.

La etapa de teñido (Wadia, D., 2015), es el proceso donde se genera el agua residual contaminante. Los pasos comunes de un baño para teñido reactivo implican:

1. El agotamiento del tinte desde el baño de colorante a la superficie de la fibra
2. La adsorción de colorante en la superficie de la fibra
3. La difusión del tinte desde la superficie de la fibra en el poro de la fibra
4. La migración del tinte para dar uniformidad al tinte. La migración ocurre cuando se alcanza un equilibrio entre el tinte en la solución y el tinte en la fibra.
5. La fijación del tinte a través de la formación de enlaces covalentes entre el tinte y la fibra. La fijación a la celulosa se produce principalmente en condiciones alcalinas, mientras que la fijación a la poliamida se puede lograr en condiciones débilmente ácidas.

Durante la etapa de fijación, también se produce la hidrólisis competitiva del colorante reactivo, cuando el colorante reacciona con los iones hidróxido de la fibra. Dado que el colorante hidrolizado es generalmente muy similar al colorante reactivo original en las propiedades de difusión y adsorción, agota junto con la forma reactiva en la superficie de la fibra (Wadia, D., 2015).

La hidrólisis de los colorantes reactivos da como resultado un grado de fijación inferior al 100%. Después del teñido, el tinte hidrolizado no fijado debe eliminarse de la fibra a través de un proceso de lavado, para mejorar la solidez al lavado y la resistencia al lavado. En la práctica, la fijación predomina sobre la hidrólisis.

Una de las características importantes de los colorantes reactivos bifuncionales es su capacidad para proporcionar una alta fijación porcentual. La figura 10 muestra que un colorante reactivo bifuncional típico proporciona un porcentaje de fijación mayor que los colorantes reactivos monofuncionales convencionales. En el método pad-batch, los colorantes reactivos monofuncionales alcanzan un promedio de fijación del 75%. El 25% restante del colorante se hidroliza y encuentra su camino hacia las aguas residuales.

En el caso de un colorante reactivo bifuncional, un grupo reactivo (R_1) podría reaccionar con la fibra en el mismo grado (75%) como un colorante reactivo monofuncional, con un 25% sin reaccionar. Sin embargo, el tinte parcialmente hidrolizado, pero aún reactivo, puede reaccionar más, a través del segundo grupo reactivo (R_2). Por lo tanto, aproximadamente el 94% de la cantidad de colorante aplica enlaces a la fibra y solo el 6% se desperdicia (Wadia, D., 2015).

| Colorante monoreactivo | Colorante Bifuncional |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">Dye-R</p> <pre> graph TD A[Dye-R] -- Hidrolisis 25% --> B[Dye-OH] A -- Fijación 75% --> C[Dye-R-O-Cell] </pre> | <p style="text-align: center;">R_1-Dye-R_2</p> <pre> graph TD A["R_1-Dye-R_2"] -- Hidrolisis 25% --> B[HO-Dye-R_2] A -- Fijación 75% --> C[Cell-O-Dye-R_2] B -- Hidrolisis 25% --> D[HO-Dye-OH] B -- Fijación 75% --> E[OH-Dye-O-Cell] </pre> |
| Colorante hidrolizado : 25% | 6% |
| Colorante fijado : 75% | 94% |

Figura 10. Valores de fijación para colorantes reactivos monofuncionales y bifuncionales. **Fuente:** Wadia, D., 2015.

Son los colorantes residuales no fijados los que constituyen el grave problema de contaminación, ya que luego del proceso de teñido son descargados al sistema de alcantarillado muchas veces sin ningún tratamiento.

2.3.2. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

Los tratamientos (Acosta, 2009) a los que se deben someter las aguas residuales tienen que garantizar la eliminación de los compuestos orgánicos en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del residual.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de agua residual (ver figura 11).

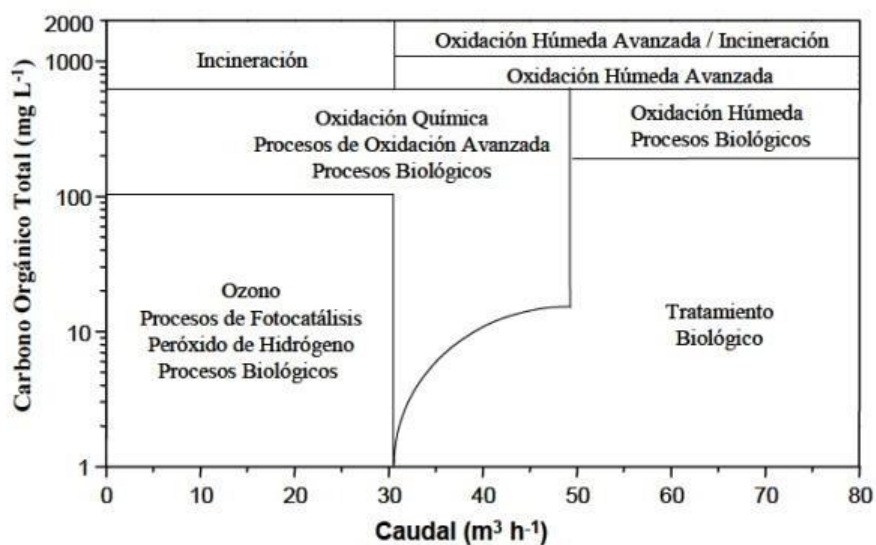


Figura 11. Métodos de tratamiento aplicados de acuerdo al contenido de COT en el efluente residual. **Fuente.** Acosta, 2009.

El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas (tratamiento biológico aeróbico o anaeróbico, oxidación química) como no destructivas (adsorción, extracción en fase líquida, tecnología de membranas).

2.3.3. PROCESOS DE OXIDACION AVANZADOS (POAs)

Son métodos (Krishnan et al, 2017) altamente recomendados para la eliminación de la materia orgánica recalcitrante o problemática. El principio básico de los procesos de oxidación avanzada implica la producción de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) en cantidad suficiente a partir de peróxido de

hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3), fotocátalisis y métodos electroquímicos para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio.

El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) tiene como características (ver figura 12):

- (i) Es un oxidante químico potente comparado a otros oxidantes (ver cuadro 9).
- (ii) Altamente reactivo, con constantes de velocidad de reacción muy grandes ($10^8 - 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) que implica reacciones muy rápidas a temperatura y presión normales y vida corta del radical. Es no selectivo en sus reacciones químicas, esto es ataca a todo tipo de materia orgánica presente en la matriz acuosa.
- (iii) Fácil de producir y de carácter electrofílico.

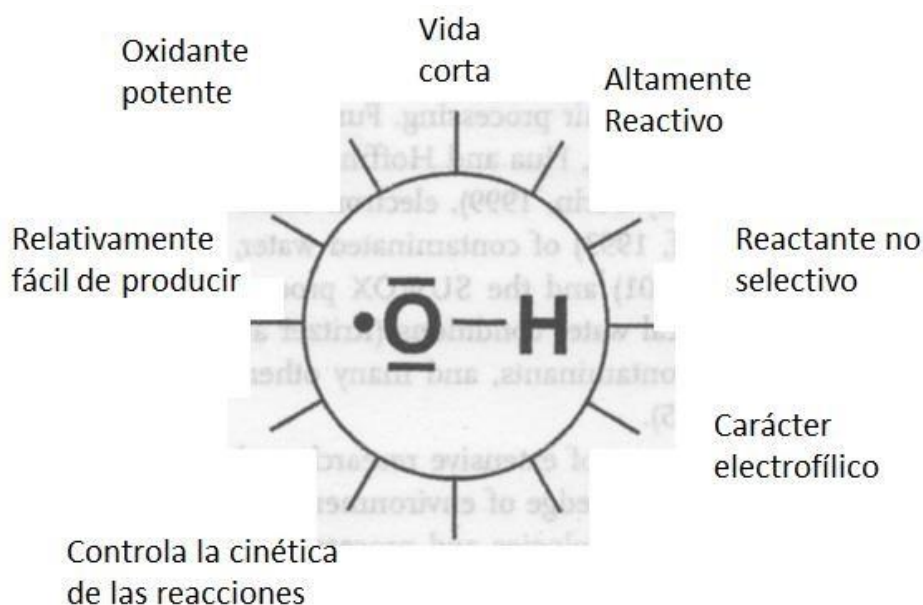


Figura 12. Características importantes del radical Hidroxilo. **Fuente.**

Oppenlander T., 2003.

Cuadro 9. Potencia de oxidación Relativa

| Oxidantes | Potencia de Oxidación relativa |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Cloro | 1,00 |
| Acido Hipocloroso | 1,10 |
| Permanganato | 1,24 |
| Peróxido de Hidrógeno | 1,31 |
| Ozono | 1,52 |
| Oxígeno Atómico | 1,78 |
| Radical Hidroxilo | 2,05 |
| TiO ₂ ⁺ | 2,35 |

Fuente. Munter R, 2001

Por lo tanto, el ataque de $\bullet\text{OH}$ conduce a una descomposición del compuesto orgánico y como resultado los métodos de oxidación avanzada disminuyen la concentración del contaminante.

Estudios (Krishnan et al, 2017) demuestran que, con los métodos de oxidación avanzada, los químicos orgánicos se desintegran y se vuelven más pequeños y más fáciles de biodegradar (ver figura 13).

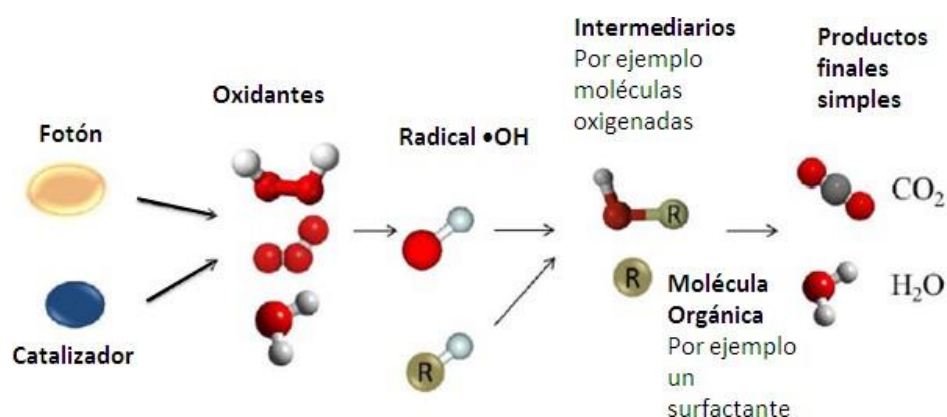


Figura 13. Principio de procesos de oxidación Avanzada. **Fuente.** Yao H., 2013.

En el cuadro 10 se muestran diversos métodos de oxidación que se emplean para la eliminación de diversos orgánicos recalcitrantes, junto con las especies reactivas formadas durante cada proceso, se puede concluir que el $\bullet\text{OH}$ altamente reactivo, es el principal impulsor de las reacciones y la efectividad del método depende de la eficiencia con la que se produce el $\bullet\text{OH}$ en el medio.

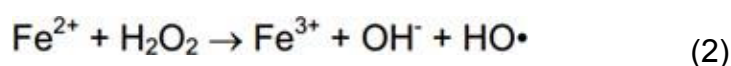
Cuadro 10. Métodos de oxidación comunes y las especies producidas en cada proceso

| Método de Oxidación Avanzada | Especies Reactivas |
|---|--|
| Tratamiento con Ozono, O_3 | $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{HO}_3\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{O}_3\bullet^-$ |
| $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{O}_3\bullet^-$ |
| Proceso Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ |
| Proceso Foto Fenton: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | $\bullet\text{OH}$ |
| UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 y UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ | $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{O}_3\bullet^-$ |
| V-UV ($\lambda < 190 \text{ nm}$) | $\bullet\text{OH}$, H^+ , e^-_{aq} |
| Tratamiento Fotocatalítico: Luz UV-Vis empleando TiO_2 , ZnO , etc como catalizadores | $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet$, e^- , $\text{HOO}\bullet$ |
| Tratamiento ultrasónico | $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$ |
| γ -Radiolisis | $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, e^-_{aq} |

Fuente. Antonopoulou M. et al, 2014.

2.3.4. LA REACCIÓN FENTON

Hace más de un siglo (Machulek et al, 2012), Fenton demostró que una mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} en medio ácido tenía propiedades oxidantes muy potentes. El mecanismo clásico es una reacción redox simple que se supone es una importante fuente de radicales hidroxilos:

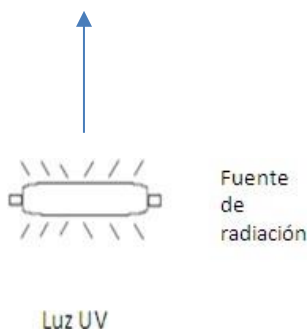
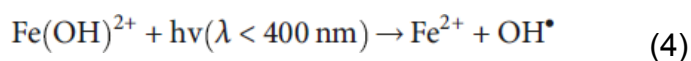
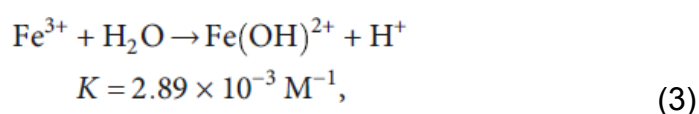


En la reacción (2), el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el H_2O_2 se reduce a ión hidroxilo y a radical hidróxido.

Aunque la reacción (2) sea químicamente muy eficiente, se hace lenta después de la conversión inicial de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por ello va a requerir la adición de cantidades relativamente grandes de Fe^{2+} para degradar el contaminante de interés. Otra limitación importante de la reacción Fenton es la formación de compuestos intermedios que inhiben la mineralización completa.

2.3.5. LA REACCIÓN FOTO-FENTON

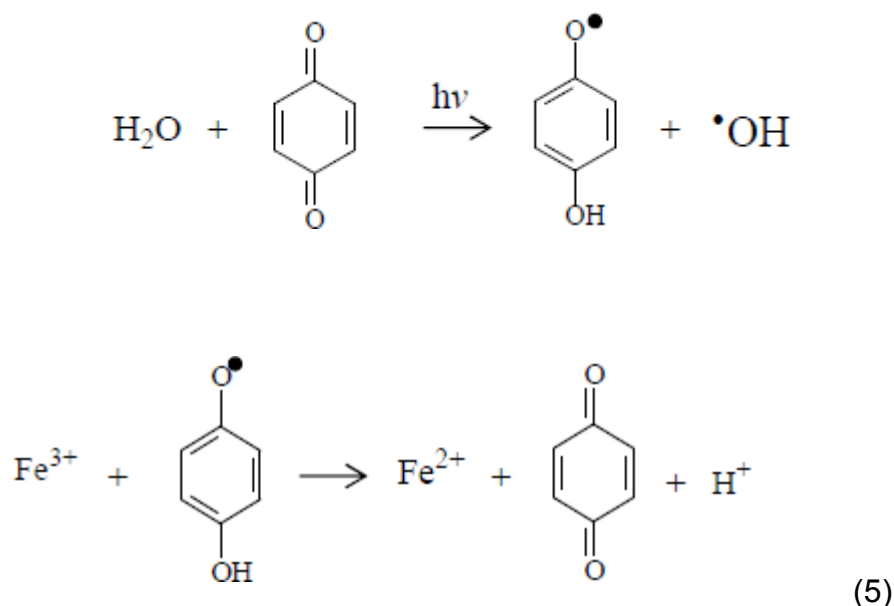
Se descubrió (Machulek et al, 2012) que la irradiación de los sistemas de reacción Fenton con luz ultravioleta (UV) y visible acelera fuertemente la velocidad de degradación de una variedad de contaminantes. Esto se debe principalmente a la reducción fotoquímica de Fe^{3+} de nuevo a Fe^{2+} mediante las reacciones:



Las reacciones (3) y (4) constituyen la clave del proceso foto Fenton. La radiación UV promueve reacciones fotoquímicas con una especie intermedia activa a la luz que es el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. La reacción (4) producen radicales $\bullet\text{OH}$ y

regenera el Fe^{2+} en un ciclo catalítico cerrado de generación de $\bullet\text{OH}$ en conjunto con la reacción (2).

Otra reacción importante en presencia de radiación es la foto reducción de quinonas y formación de semi-quinonas (Zapata A., 2011), que genera radicales $\bullet\text{OH}$ y acelera la reducción de Fe^{2+} a Fe^{3+} .



Por lo tanto (Machulek et al, 2012), la irradiación de la reacción Fenton no sólo regenera Fe(II) , la especie catalítica crucial de la reacción Fenton dada en (2), sino que también produce un radical hidroxilo adicional, que es la responsable de la degradación del material orgánico. Estos dos efectos hacen del proceso foto Fenton más rápido que el proceso Fenton convencional. Dado que el Fe^{2+} se regenera mediante luz con descomposición de agua (reacción (3)) en lugar de H_2O_2 , el proceso foto Fenton consume menos H_2O_2 .

El proceso foto Fenton es más estricto en cuanto al control de pH por las siguientes razones:

- (i) Para hacer más eficiente el proceso de tratamiento
- (ii) Para evitar la precipitación de hierro.

Estudios más detallados (Machulek et al, 2012), de la dependencia de pH de la reacción foto Fenton han demostrado que el rango de pH óptimo está en el rango 2,5-3,5. La razón de esta dependencia de pH se vuelve clara cuando se examina la especiación de Fe^{3+} en función del pH (ver figura 14) y los espectros de absorción de las especies de Fe^{3+} y complejos relevantes en solución acuosa (ver figura 15).

En la figura 14:

- A $\text{pH} < 2$, la especie dominante es $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (o simplemente Fe^{3+} por conveniencia).
- A $2,5 \leq \text{pH} \leq 3,5$, la especie predominante es $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (o simplemente $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) y que absorbe gran parte de la región espectral UV.

Estudios de la fotoquímica de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Machulek et al, 2012) han demostrado que este compuesto se somete a una fotoreacción eficiente para producir Fe^{2+} y el radical hidroxilo (reacción (4)).

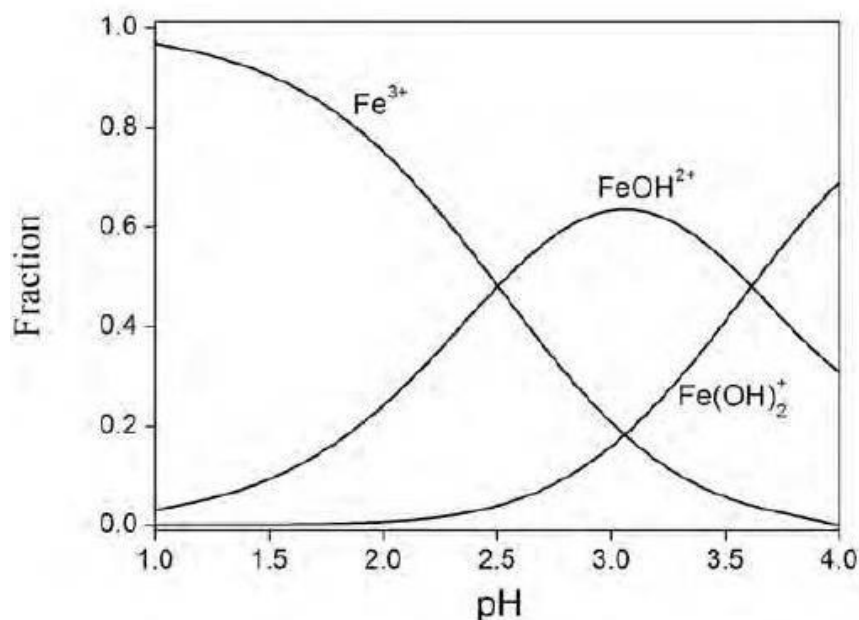


Figura 14. Especiación de Fe^{3+} 0,5 mM entre pH 1 a 4 a 25 °C y fuerza iónica de 0,1. **Fuente.** Machulek et al, 2012.

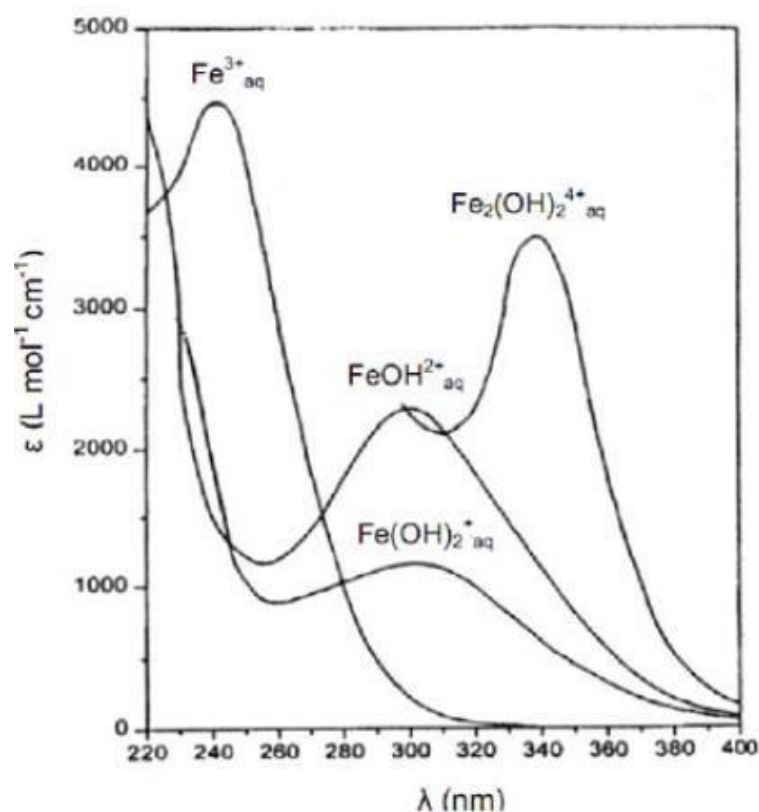
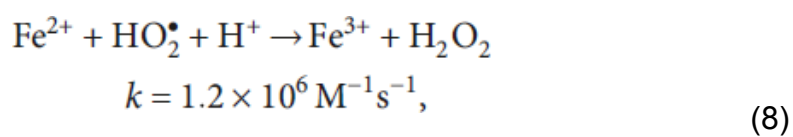
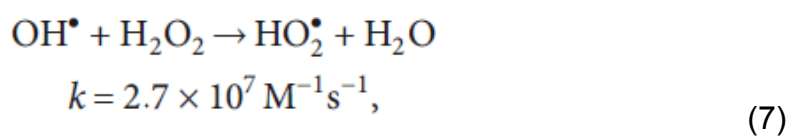
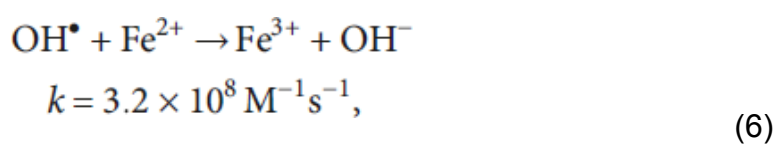
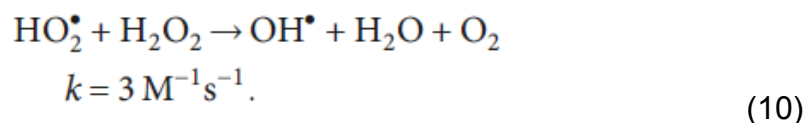
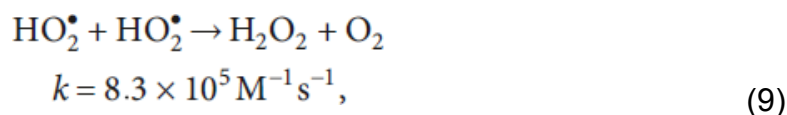


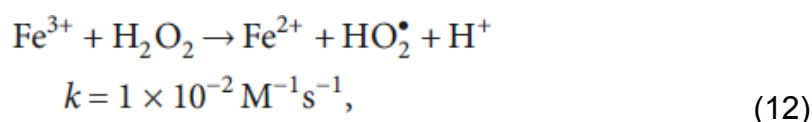
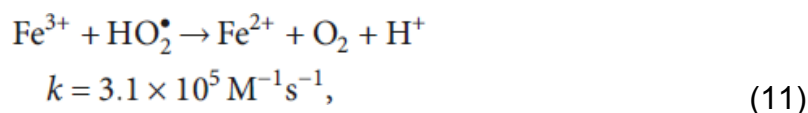
Figura 15. Espectro de absorción UV-Vis de complejos de Fe^{3+} en solución acuosa. **Fuente.** S. Gob, 2001.

Luego de la generación de radicales hidroxilos, $\bullet\text{OH}$, sigue una secuencia de reacciones compleja (Pignatello et al, 2006) dada por las reacciones (6) a (10):



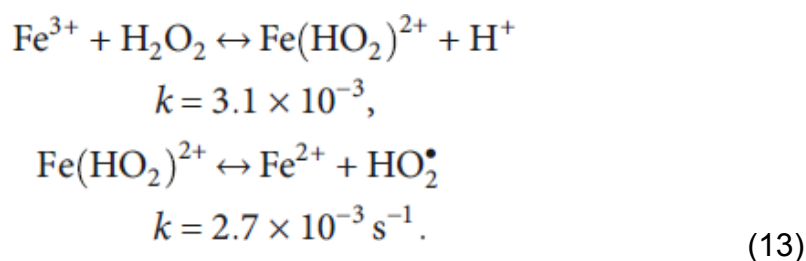


El Fe^{3+} producido, puede reaccionar con H_2O_2 y con el radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) mediante las reacciones (11) y (12):



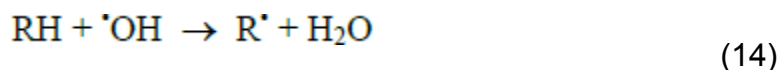
La reacción dada por la ecuación (12) produce una especie radical (HO_2^\bullet) con menor poder oxidante. Las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} están ambos presentes simultáneamente en la cadena de reacciones.

El H_2O_2 también puede ser catalíticamente descompuesta por $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para formar radicales oxidantes. La descomposición catalítica homogénea de H_2O_2 por iones férricos puede ser representada por las reacciones (13):



Una vez formado el radical hidroxilo (Mousset et al, 2017), reacciona con el contaminante orgánico de diferentes modos:

- (i) Abstracción de un átomo de hidrógeno de enlaces C-H, N-H u O-H, produciendo radicales orgánicos mediante la reacción:

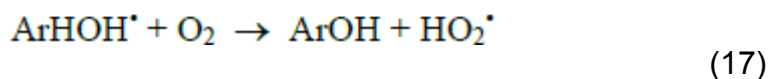
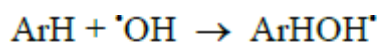
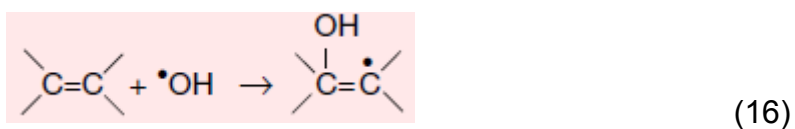


Esta reacción es típica para alcanos y alcoholes con constantes de velocidad de reacción en el rango 10^6 - 10^8 $M^{-1}s^{-1}$.

Subsecuente adición de oxígeno molecular forma radicales peroxilo, intermedios reactivos que inician cadenas de reacciones que degradan aún más la materia orgánica:

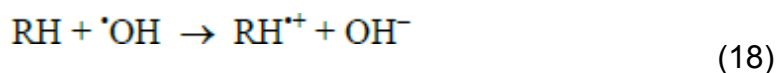
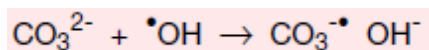
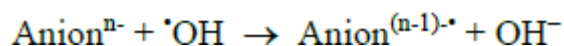
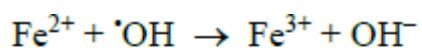


- (ii) Adición electrofílica a un doble enlace (enlace insaturado) o a anillos aromáticos mediante las reacciones:



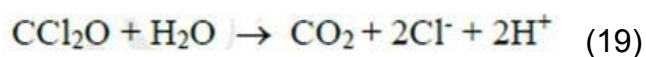
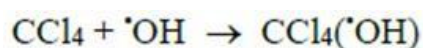
Esta vía ocurre principalmente con aromáticos (ArH) con constantes de velocidad tan altas como 10^8 - 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$.

- (iii) Reacciones de transferencia de electrones (vía minoritaria) mediante las reacciones:



Esta vía ocurre generalmente con inorgánicos oxidables (como por ejemplo el Fe^{2+}), así como aniones (por ejemplo, Cl^- , NO_2^- , HCO_3^-) y orgánicos.

- (iv) *Ipso sustitución*, consiste en la oxidación de compuestos perhalogenados de carbono (C_xX_y) en trihaloalcoholes ($\text{C}_x\text{X}_{y-1}\text{OH}$) en una primera etapa y reacciones subsecuentes. Por ejemplo, un mecanismo propuesto para la degradación del CCl_4 está dado por las reacciones (Mousset et al, 2017):



Un resumen de las rutas y modos por las cuales reacciona la materia orgánica con los radicales hidroxilo se muestra en la figura 16.

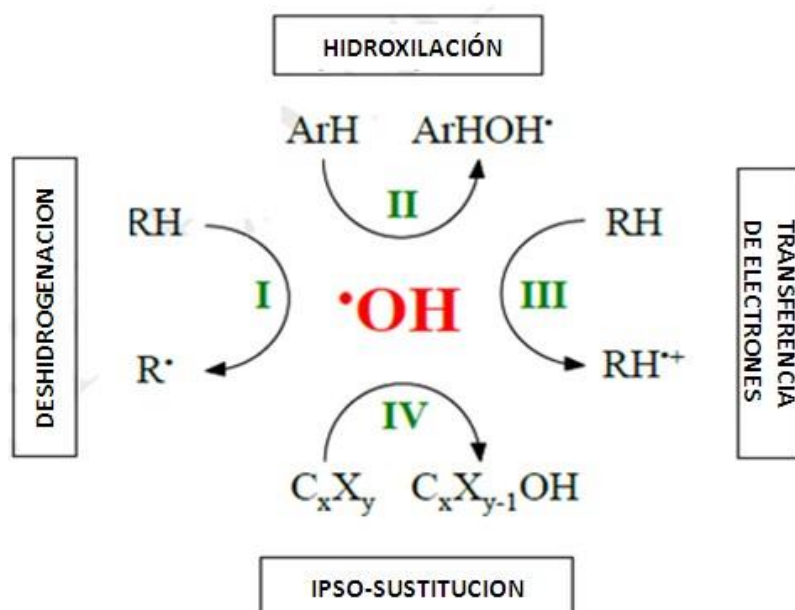


Figura 16. Rutas por las cuales reacciona la materia orgánica con los radicales hidroxilo. **Fuente.** Mousset et al, 2017.

La figura 17 muestra un esquema simplificado del sistema foto Fenton.

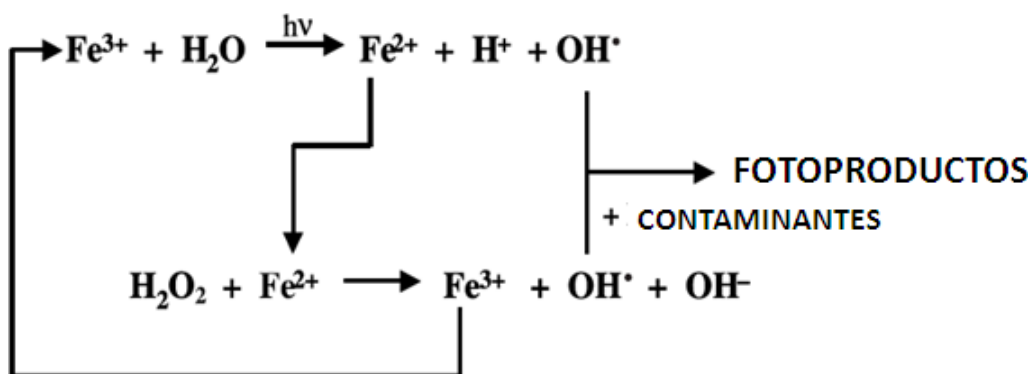


Figura 17. Esquema simplificado del sistema foto Fenton. **Fuente.** Oturan et al, 2004.

Las reacciones clave del sistema foto Fenton son las reacciones (2) y (3), ya que son las generadoras de $\cdot\text{OH}$ que atacaran la materia orgánica recalcitrante y porque establecen un ciclo catalítico cerrado de regeneración de Fe^{2+} como se observa en la figura 17.

La figura 18 muestra un ejemplo de los mecanismos de reacción (por acción del radical $\bullet\text{OH}$) por las cuales ocurre la degradación de una molécula orgánica.

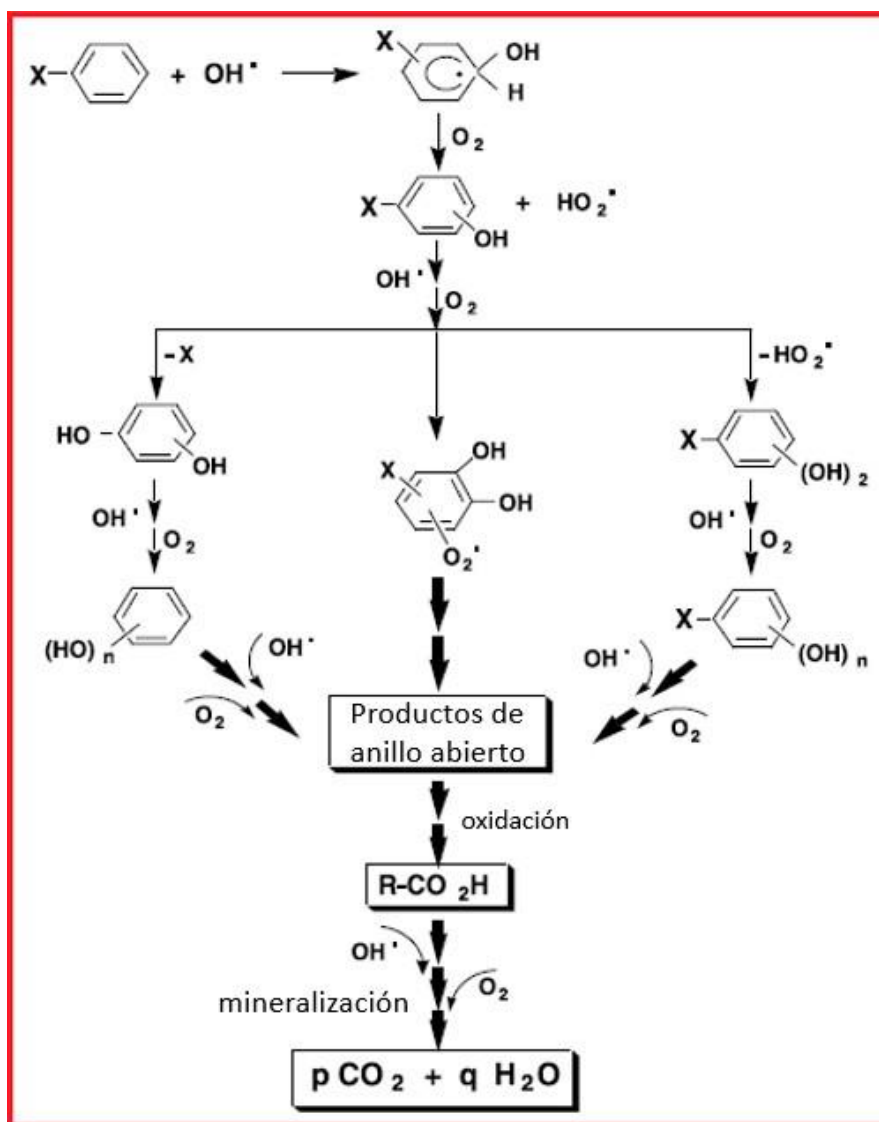


Figura 18. Esquema general de reacción para la mineralización de un compuesto aromático por radicales hidroxilo. **Fuente.** Oturan et al, 2004.

Brillas (Brillas E., 2014) muestra un resumen de las reacciones principales relacionadas al sistema Fenton (ver cuadro 11) y sus correspondientes valores de constantes de velocidad de reacción.

Cuadro 11. Colección de las reacciones principales relacionadas al sistema Fenton y sus correspondientes valores de constantes de velocidad de reacción de segundo orden.

| Reacción | $k_2 / (\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1})$ |
|---|---|
| Iniciación | |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ | 55 |
| Catalizador: Regeneración de Fe(II) | |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$ | 3.1×10^{-3} |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$ | 2×10^4 |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ | 5×10^7 |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_2$ | 1.0×10^7 |
| Propagación | |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$ | 3.3×10^7 |
| $\text{HO}_2\cdot \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$ | 4.8^a |
| $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ | $10^7\text{-}10^9$ |
| $\text{ArH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ArHOH}\cdot$ | $10^8\text{-}10^{10}$ |
| Inhibición | |
| $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ | 4.3×10^8 |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ | 1.2×10^6 |
| $\text{O}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | 9.7×10^7 |
| $\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | 8.3×10^5 |
| $\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 7.1×10^9 |
| $\text{O}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$ | 1.0×10^{10} |
| $\text{O}_2\cdot^- + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$ | 9.7×10^7 |
| $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | 5.2×10^9 |

a-Constante de equilibrio

Fuente. Brillas E, 2014.

2.3.6. QUÍMICA DEL HIERRO EN EL AGUA

En solución acuosa (Gernjak W., 2006) las especies de hierro más abundantes tienen números de oxidación de +2 (Hierro Ferroso) y +3 (Hierro

Férrico). Las especies de hierro férrico y ferroso disueltas están presentes en complejos octaédricos con seis ligandos en agua. El hierro se compleja con agua y ligandos hidroxilo, siempre que no haya otras sustancias complejantes presentes. Cuántos de estos ligandos son iones hidroxilo dependen del pH de la solución (ver figura 19), lo que influye directamente en el equilibrio ácido/base del complejo acuoso.

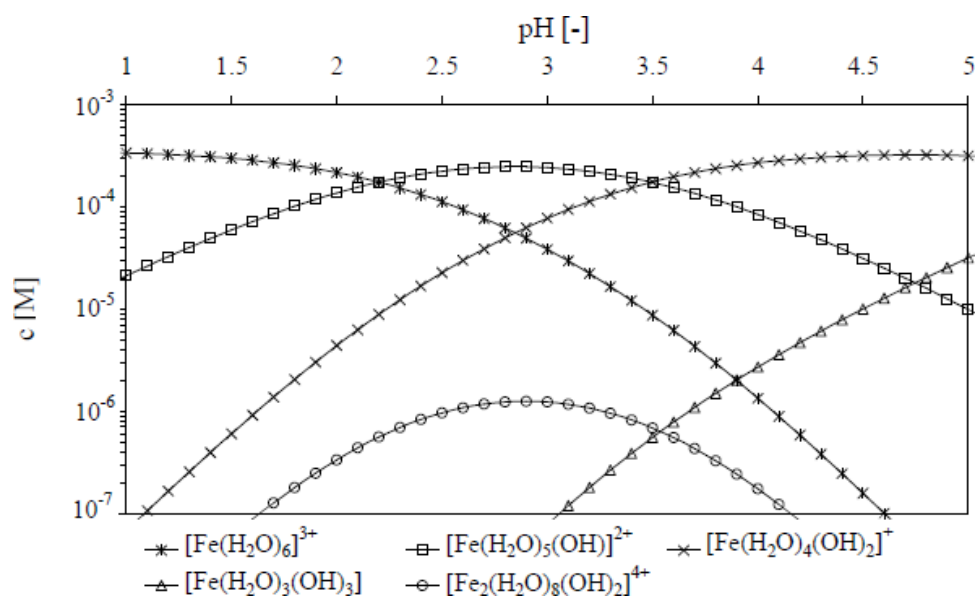
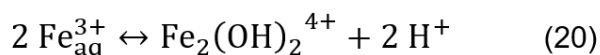
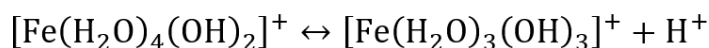
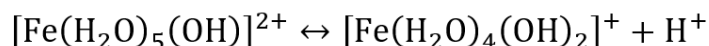
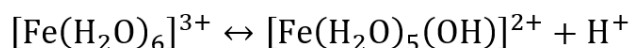


Figura 19. Especies de Hierro Férrico presentes en solución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L. **Fuente.** Gernjak W., 2006.

El hierro férrico (Gernjak W., 2006), es la especie de hierro más crítica en el proceso foto Fenton, porque sus hidróxidos precipitan a un pH más bajo que los del hierro ferroso. De la figura 19, es evidente que en pH 2,5 a 3, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ es la especie dominante. Debido a la baja solubilidad del hidróxido de hierro férrico ($K_{ps, \text{Fe}(\text{OH})_3} = 1 \times 10^{-37}$), la precipitación comienza a un pH 2,5-3,5, dependiendo de la concentración de hierro y la temperatura.

El proceso de precipitación (Gernjak W., 2006), comienza con la formación de dímeros y oligómeros que a continuación se polimerizan aún más y pierden agua hasta formar finalmente hidróxidos de hierro insolubles (ver conjunto de ecuaciones (20)).



El proceso de envejecimiento es lento. El precipitado resultante es de color rojo pardo, contiene mucha agua y tiene un fuerte carácter catiónico, coprecipitando muchos otros iones y también sustancias orgánicas. Por lo tanto, el hierro férrico se usa a menudo como coagulante.

Luego del tratamiento foto-Fentón, es necesario retirar el exceso de hierro en el sistema. Esto se realiza mediante un proceso de coagulación-floculación-sedimentación. En este caso el sulfato de hierro que es empleado como catalizador en el proceso foto Fenton, es el coagulante.

La coagulación es el proceso mediante el cual se efectúa la desestabilización de una suspensión o solución dada. Es decir, la función de la coagulación es superar aquellos factores que promueven la estabilidad de un sistema dado.

Las desestabilizaciones de las sustancias causantes del color pueden ser inducidas por diferentes mecanismos. Se pueden hacer las siguientes subdivisiones (Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007):

- coagulación electrostática
- coagulación por adsorción
- Coagulación por precipitación.

En la coagulación electrostática, los iones cargados positivamente se acercan a los coloides cargados negativamente. En la capa difusora alrededor del coloide, los iones cargados positivamente se acumulan y desestabilizan el coloide.

En la coagulación por adsorción, las partículas se adsorben a los productos hidrolizados como se observa en la figura 20. La coagulación por adsorción es un proceso rápido. Se forman productos de hidrólisis cargados positivamente y se adsorben a las partículas cargadas negativamente.

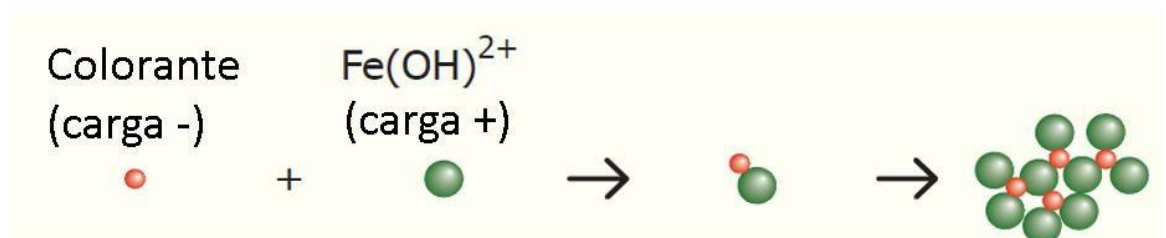


Figura 20. Mecanismo de coagulación por adsorción. **Fuente.** Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007.

En la coagulación por precipitación o coagulación por barrido, los coloides se incorporan en flóculos de hidróxido neutro (hierro) como se observa en la figura 21. Para formar flóculos de hidróxido, se debe dosificar más coagulante que el necesario para la coagulación por adsorción.

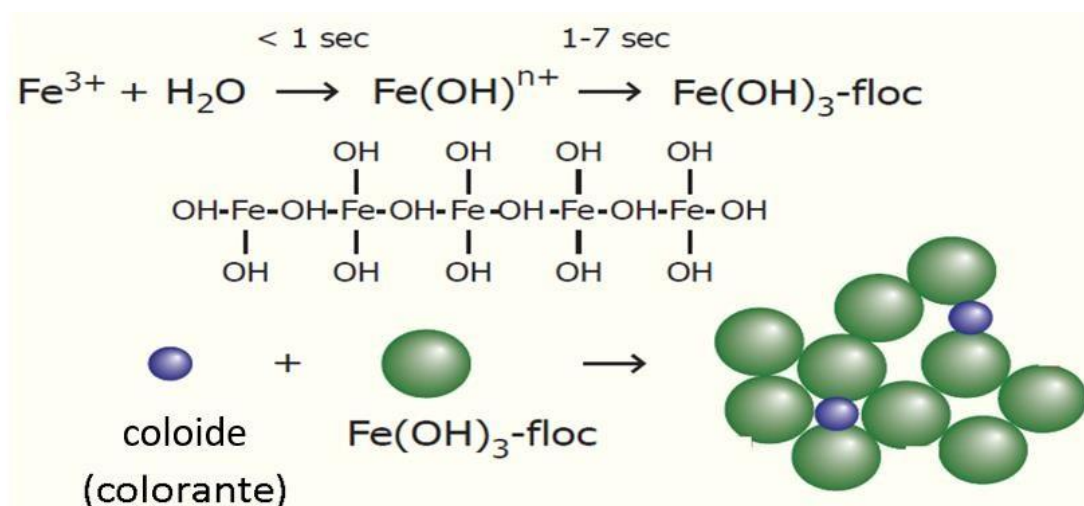


Figura 21. Mecanismo de Coagulación-precipitación. **Fuente.** Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007.

Los mecanismos de coagulación discutidos anteriormente ocurren en la práctica en paralelo.

La floculación es el proceso mediante el cual las partículas desestabilizadas, o partículas formadas como resultado de la desestabilización, se inducen a unirse, a hacer contacto y, por lo tanto, a formar grandes aglomerados.

Después de la coagulación y la desestabilización resultante de las partículas, las partículas deben chocar. La colisión de partículas puede tener lugar en circunstancias naturales (formación de flóculos perikinéticos) o por disipación de la energía de mezcla (formación de flóculos ortoquinéticos).

Durante la formación de flóculos perikinéticos, las partículas chocan como resultado del movimiento browniano. Durante la formación de flóculos ortoquinéticos al mezclar, la frecuencia de colisión de las partículas aumenta artificialmente.

El proceso por el cual el material suspendido o coagulado se separa del agua por gravedad se llama sedimentación.

En el sistema de tratamiento foto Fenton, el Hierro se encuentra como Fe^{2+} y Fe^{3+} como puede observarse en la figura 17 esquema simplificado del proceso foto Fenton y primera y segunda reacciones en el cuadro 14. En el tratamiento

foto Fenton el pH es de 2 a 3 que debe ser aumentado hasta un valor de 7 agregando OH^- , para cumplir con los estándares sobre regulación de pH. El Fe^{2+} reacciona con el OH^- agregado a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y el Fe^{3+} a $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Además del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, también se forman otros productos de hidrólisis de Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007).

En la figura 22 se dan las constantes de solubilidad de las diferentes reacciones.

| Reacciones de Hidrólisis de Hierro | | | | K_s |
|--|-------------------|---|--|---------------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | \leftrightarrow | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ | | $1 \cdot 10^{-38}$ |
| $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | \leftrightarrow | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ | | $6.8 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ | \leftrightarrow | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ | | $2.6 \cdot 10^{-5}$ |
| $2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | \leftrightarrow | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | | $1.4 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$ | \leftrightarrow | $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ | | $1.0 \cdot 10^{-5}$ |

Figura 22. Reacciones de Hidrólisis de Hierro. **Fuente.** Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007.

Con estos datos, cuando se conoce el pH del agua, la cantidad de producto de hidrólisis puede ser determinado y graficado como en la figura 23.

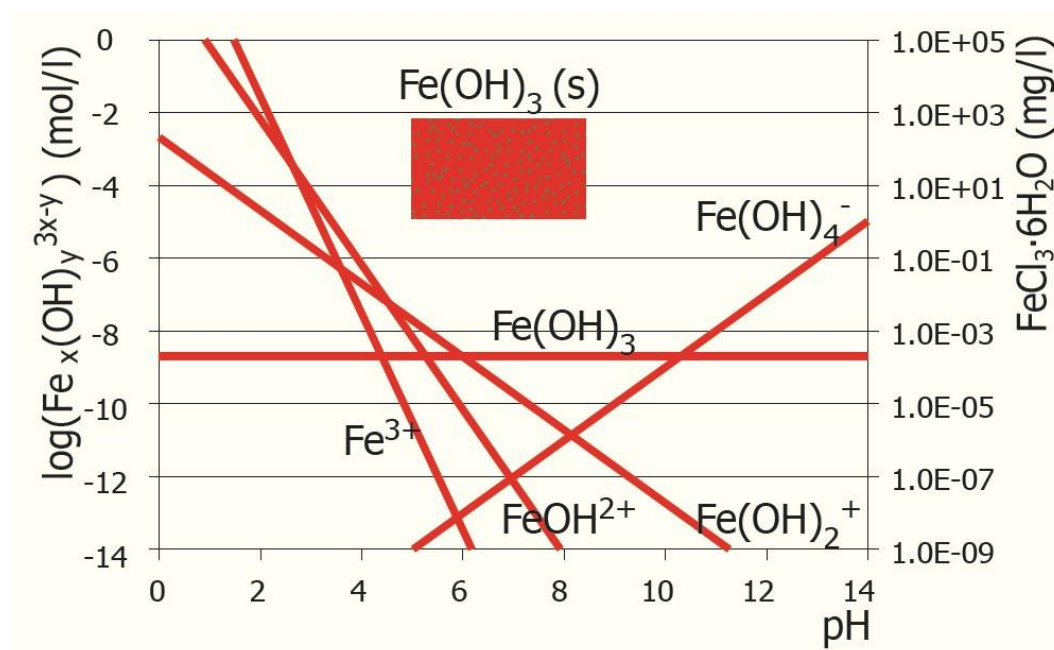
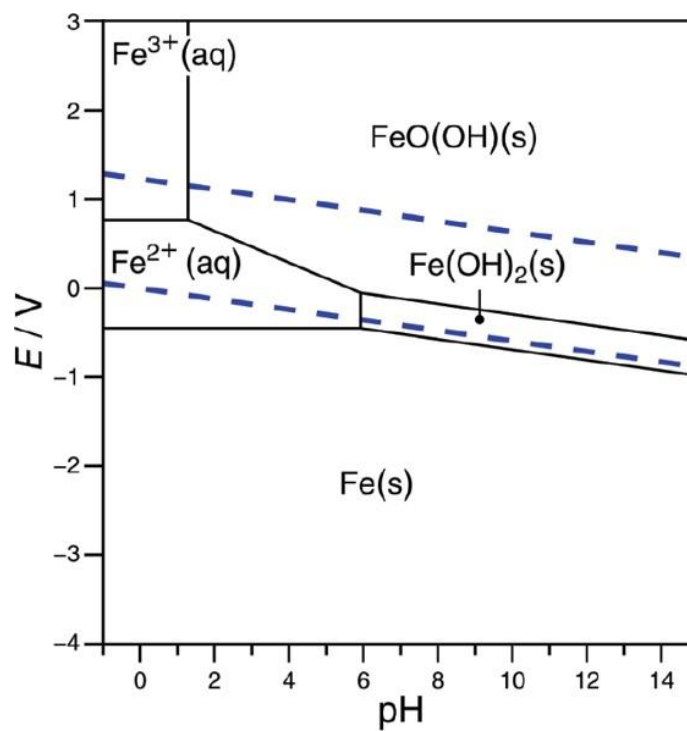


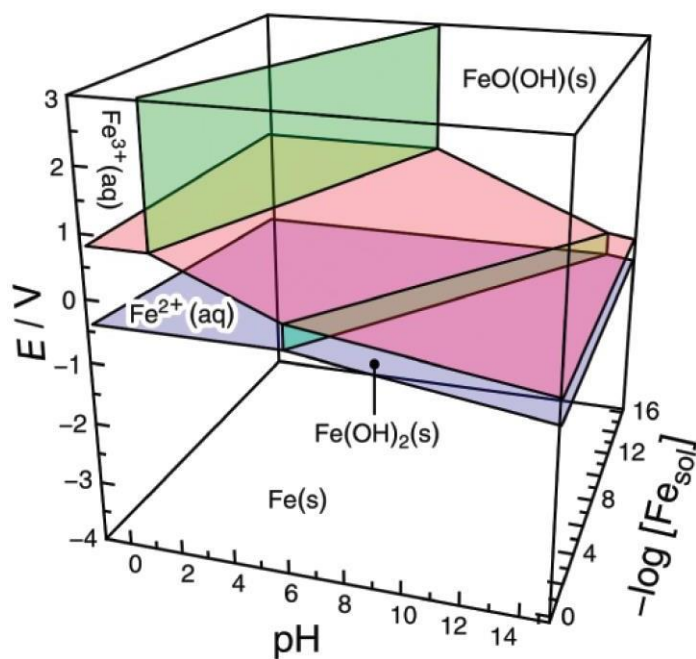
Figura 23. Formas de producto de hidrólisis del hierro. **Fuente.** Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007.

El pH y el producto de hidrólisis predominante influyen en los mecanismos de coagulación. De la figura 23 se puede observar que el rango óptimo de pH para la coagulación por adsorción con sales de hierro está entre 6 y 8.

Esta misma conclusión se puede observar en los diagramas de Pourbaix para el Fe (Pesterfield et al, 2012) en las figuras 24a (bidimensional) y 24b (tridimensional), donde a partir de un pH de 6 a más predominan las formas de Fe sólidas, que cuando se forman precipitarán por sedimentación.



(a)



(b)

Figura 24. Diagramas de Pourbaix para Fe: (a) Diagrama E-pH bidimensional; (b) Diagrama E-pH tridimensional. **Fuente.** Pesterfield et al, 2012

2.3.7. VARIABLES DE PROCESO EN FOTO FENTON

En procesos foto Fenton (Babuponnusami et al, 2014), el pH es un parámetro importante para un tratamiento efectivo. El proceso de foto Fenton depende en gran medida del pH de la solución, principalmente debido a los factores de especiación del peróxido de hidrógeno y hierro. El pH óptimo para la reacción foto Fenton se encuentra alrededor de 3, independientemente del sustrato.

La actividad del reactivo de Fenton se reduce a un pH más alto debido a la presencia de oxohidróxidos de hierro relativamente inactivos y la formación de precipitado de hidróxido férrico. En esta situación, se generan menos radicales hidroxilos debido a la presencia de menos iones de hierro libres. Además, la descomposición del peróxido de hidrógeno se acelera a un pH alto. A pH por debajo de 3, se observa una disminución en la eficiencia de degradación. A valores de pH muy bajos, existen especies complejas de hierro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reaccionan más lentamente con el peróxido de hidrógeno que otras especies. También, el peróxido se solvata en presencia de una alta concentración de iones H^+ para formar un ion de oxonio estable $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$. Los iones de oxonio aumentan la estabilidad del peróxido de hidrógeno y reducen su reactividad con los iones ferrosos. Por lo tanto, un control adecuado del pH aumentará la eficiencia del proceso.

Respecto a la concentración de iones ferrosos (Babuponnusami et al, 2014), un incremento en el dosaje de catalizador es a veces beneficioso para mejorar la velocidad de remoción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, el catalizador no puede ser adicionado sin cualquier limitación. La carga excesiva de catalizador puede tener efectos negativos, ya que el $\bullet\text{OH}$ puede ser consumido con el exceso de catalizador (ver reacción (6)), aumenta el contenido total de sólidos disueltos del efluente y además aumenta el costo de tratamiento. Por lo tanto, se requiere establecer la carga óptima de iones ferrosos para mineralizar los compuestos orgánicos.

La concentración de peróxido de hidrógeno juega un rol crucial en la eficiencia global del proceso de degradación ya que es la fuente dominante para la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ bajo acción catalítica. El dosaje óptimo debe ser determinado experimentalmente. Insuficiente H_2O_2 va a resultar en un decrecimiento de la eficiencia del tratamiento del contaminante orgánico debido a la deficiencia de $\bullet\text{OH}$ generado. Un dosaje excesivo de H_2O_2 incrementa el costo del tratamiento y también causa un incremento de demanda química de oxígeno (DQO) en el efluente.

Respecto a la concentración inicial de contaminante, por lo general, se favorece una concentración inicial más baja de los contaminantes. Para el agua residual industrial real cuando la concentración de materia orgánica biodegradable es alta, la dilución es esencial antes de que la oxidación de foto Fenton sea llevado a cabo.

Si se espera que la temperatura de la reacción aumente más allá de los 40°C debido a la naturaleza exotérmica, se recomienda enfriar. La utilización eficiente del peróxido de hidrógeno disminuye debido a su descomposición acelerada en agua y oxígeno a temperaturas mayores a 40°C .

2.3.8. REACTORES FOTOQUIMICOS:

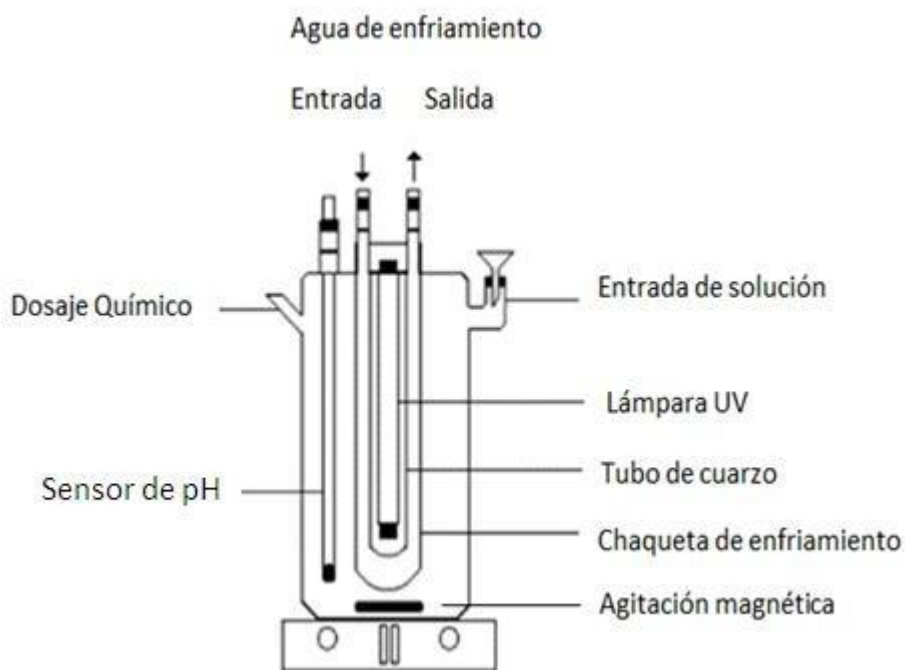
Los siguientes componentes deben estar presentes en orden a tener un reactor fotoquímico y ocurran las reacciones químicas (Oppenlander T., 2003):

1. Una fuente que emite fotones (la lámpara)
2. Un catalizador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), para acelerar y tener reacciones más rápidas y
3. Un agente oxidante fuerte (H_2O_2 , O_3 , O_2 , etc)

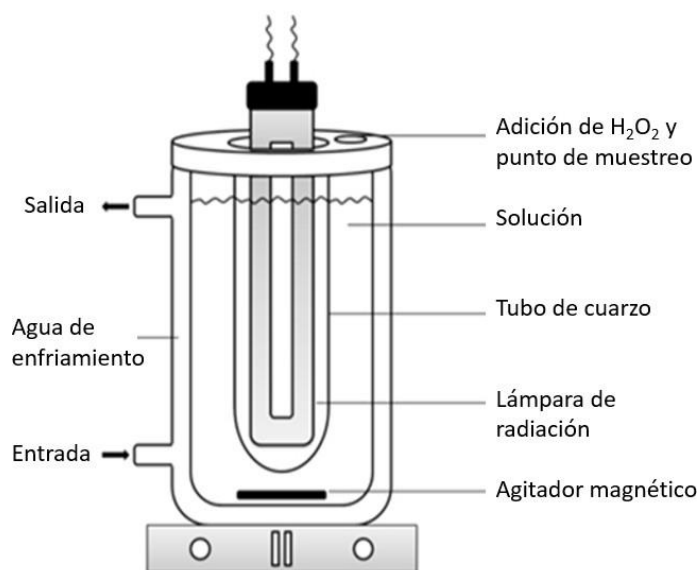
Para alcanzar una implementación exitosa varios factores deben ser considerados como, por ejemplo: la geometría del reactor, el tipo de foto catalizador y la utilización de la fuente de energía radiante. La forma de la irradiación y su distribución dentro del reactor foto catalítico es esencial para un tratamiento adecuado y para la extrapolación de los resultados a escala de laboratorio a operaciones de escala mayor. Una instalación exitosa implica que se debe de tener el mayor número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Mientras que algunos de los principios fisicoquímicos de la fotocatalisis están bien entendidos, el diseño de reactores y la ingeniería del reactor fotoquímico sólo son relativamente comprendidos, por ello aún se requieren más estudios al respecto.

La optimización y operación de reactores fotoquímicos necesita considerar la selección de la fuente de radiación (por ejemplo puede ser solar o empleo de una lámpara que ilumina artificialmente), potencia de salida, distribución espectral, el diseño de la geometría del reactor con respecto a la fuente de radiación (pérdidas de radiación por reflexión y dispersión deben ser minimizadas) y la saturación de oxígeno optima de la fase acuosa es necesaria (hay reacciones múltiples que requieren de oxígeno para ocurrir).

Ejemplos de Configuraciones de foto reactores se muestran en la figura 25 (a) y (b).



(a)



(b)

Figura 25. Foto Reactores Batch

Para aplicaciones en tecnología de procesos, los recipientes del reactor pueden ser construidos de acero inoxidable, titanio, vidrio o plástico (polipropileno, cloruro de polivinilo). La selección del material depende fundamentalmente de la corrosividad del agua residual a ser tratada y de

consideraciones económicas. Por ejemplo, aguas residuales con altos contenidos de iones cloruro como son las aguas residuales textiles dañan el acero inoxidable.

La fuente de radiación UV es un componente muy importante del proceso fotocatalítico. La radiación UV se refiere a la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 200 a 400 nm. Se tienen 3 tipos de radiación UV: UVA, UVB y UVC. UVA cubre el rango de 315 a 400 nm, UVB cubre el rango de 280 a 315 nm y UVC cubre el rango de 200 a 280 nm. Para el tratamiento del agua residual textil se debe emplear lámparas que emitan radiación a 240 nm, esto es ser de tipo UVC.

2.3.9. OXIDACION ELECTROQUIMICA

Un proceso electroquímico típico (Anglada et al, 2009) consiste de una celda electrolítica, que usa energía eléctrica para efectuar un cambio químico. En su forma más simple (ver Figura 26), una celda electrolítica consiste de dos electrodos: ánodo y cátodo, inmersos en una solución electrolítica (el electrolito) y son conectados juntos a la solución vía un circuito eléctrico que incluye una fuente de corriente y dispositivos de control.

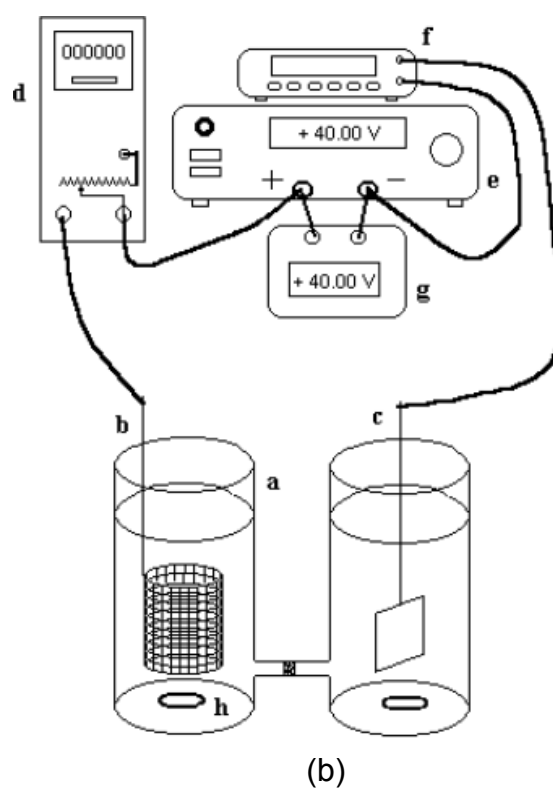
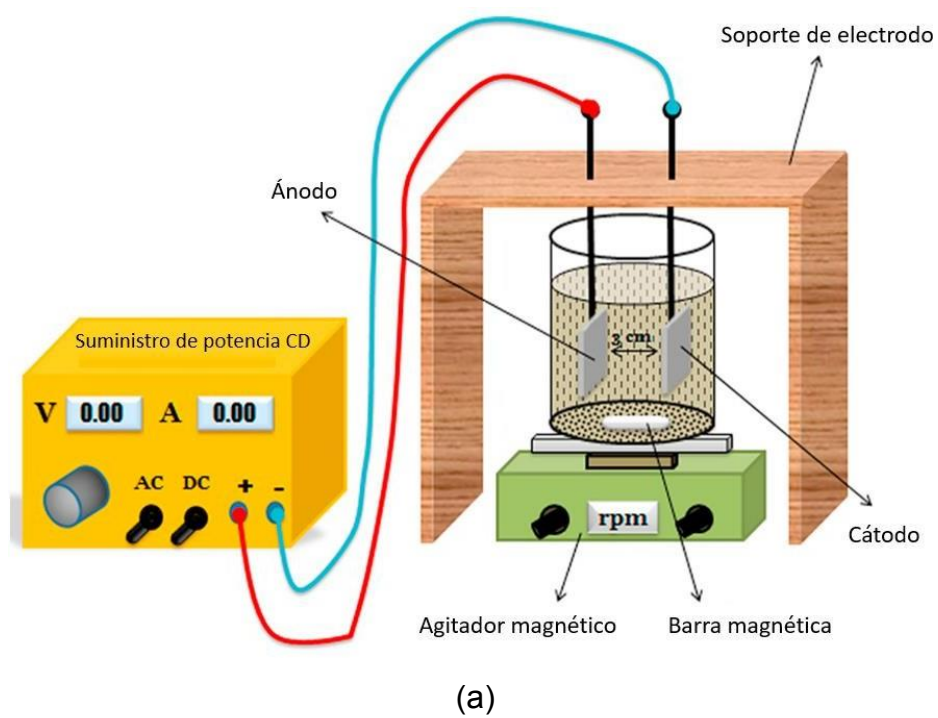


Figura 26. Reactores Electroquímicos Batch: (a) Sin celda dividida y (b) Con celdas divididas. **Fuente.** Dogan D. y Turkdemir A. (2012)

Los procesos químicos que ocurren son oxidación y reducción y tienen lugar en la interface electrodo/electrolito. El electrodo en el que ocurre la reducción es referido como cátodo y ánodo es el electrodo donde ocurre el proceso de oxidación (ver figura 27). El flujo de corriente en la celda electroquímica es mantenido por el flujo de electrones proporcionado por la fuente. El tipo de electrolito tiene un efecto importante en la oxidación de especies durante el proceso.

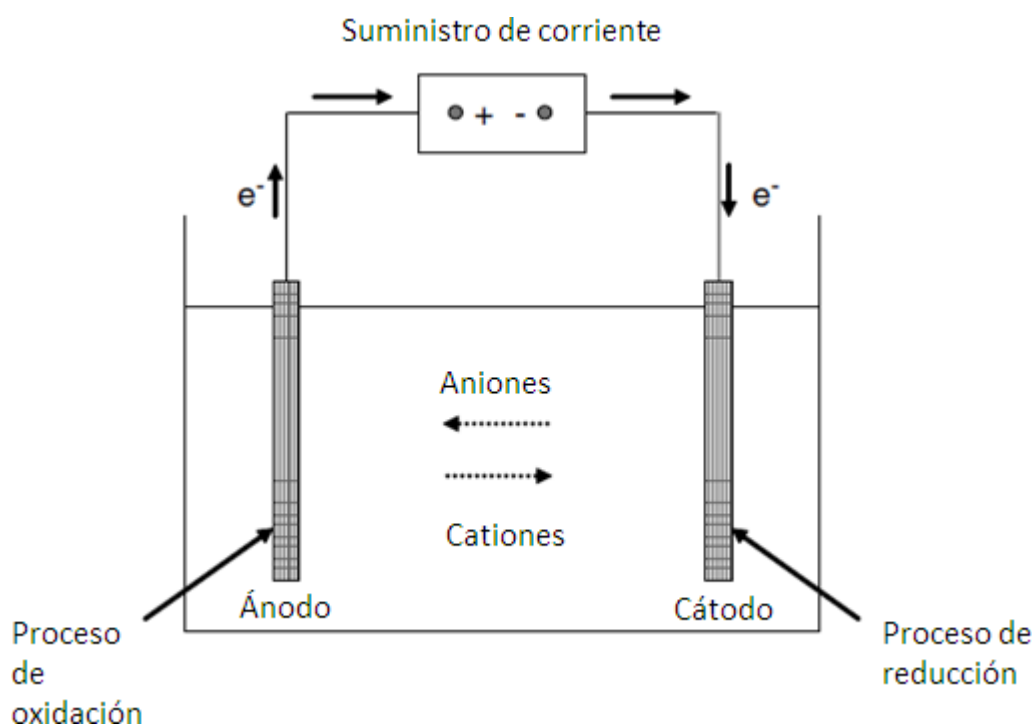


Figura 27. Diagrama de un reactor electroquímico. **Fuente.** Anglada et al, 2009.

Oxidación electroquímica (Bashir et al, 2014) es un proceso que ha sido reconocido como una de las técnicas más efectivas en degradar contaminantes presentes en aguas residuales textiles, residuales de la industria papelera, residuales de la industria de pinturas, lixiviados de vertederos, etc. Es altamente eficiente en reducir compuestos orgánicos desde varios tipos de aguas residuales cuando es comparado a otras

tecnologías fisicoquímicas que únicamente llevan a cabo la transferencia de fase de los contaminantes en cuestión sin su destrucción química.

La oxidación electroquímica es limpia, versátil y eficiente para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas residuales. No requiere un producto químico auxiliar y es apropiado para grandes rangos de remoción de contaminantes y no requiere de alta temperatura o presión para que las reacciones tengan lugar. La eficiencia de la técnica electroquímica depende fuertemente de las condiciones de operación y de la naturaleza de los materiales de los electrodos.

Oxidación electroquímica de impurezas en aguas residuales es realizada a través de dos diferentes mecanismos: **Oxidación anódica directa**, donde los contaminantes son destruidos en la superficie del ánodo y **oxidación indirecta** donde mediadores (HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, etc) son electroquímicamente producidos para llevar a cabo la oxidación. Normalmente durante una electro-oxidación de residuales acuosos, ambos mecanismos de oxidación pueden coexistir.

La figura 28 muestra esquemas de tratamiento electroquímico directo e indirecto de contaminantes.

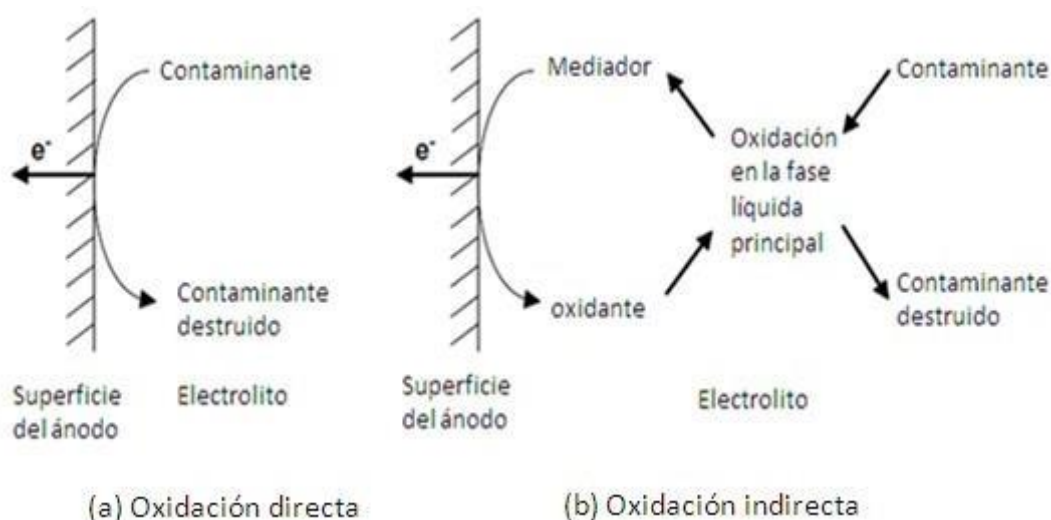


Figura 28. Esquemas de tratamiento electroquímico de contaminantes. **Fuente.** Anglada et al, 2009.

La oxidación directa de contaminantes (Bashir et al, 2014; Anglada et al, 2009) tiene lugar en dos pasos:

- i) Difusión de contaminantes desde la solución principal hacia la superficie del ánodo y
- ii) Oxidación de contaminantes en la superficie del ánodo.

Como resultado la efectividad del método electroquímico depende de la correlación entre la transferencia de masa del sustrato y la transferencia de electrones desde la superficie del electrodo. La tasa de transferencia de electrones es determinada por la actividad del electrodo y la densidad de la corriente. En general dos caminos diferentes de oxidación de sustancias orgánicas son:

Conversión electroquímica: Las sustancias orgánicas (R), son parcialmente oxidadas mediante la reacción:

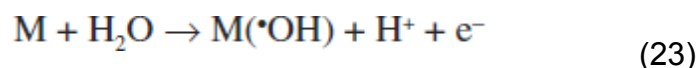


Entonces un tratamiento adicional es necesario para destruir completamente los sustratos oxidados.

a) **Incineración electroquímica (combustión):** Las sustancias orgánicas son transformadas en agua, CO₂ y otros constituyentes inorgánicos como en la ecuación:



El radical $\bullet OH$ puede ser generado por la oxidación de agua por la reacción:

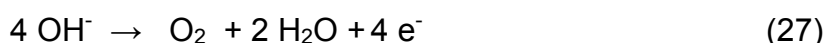
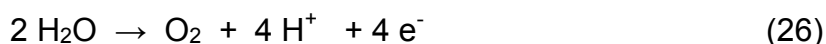
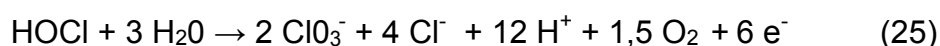


Donde **M** es un electrodo que puede ser diamante dopado con boro (BDD) o un electrodo de platino. La reacción mostrada es más eficiente cuando se utiliza un electrodo de tipo BDD (Brillas E., 2014).

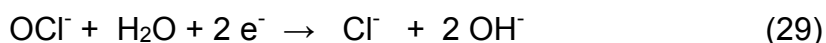
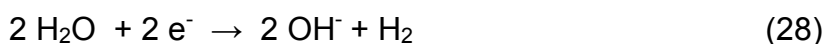
Durante la oxidación electroquímica indirecta, un agente oxidante fuerte es electro-cogenerado en la superficie del ánodo y subsecuentemente destruye los compuestos orgánicos presentes en la solución principal. El oxidante electroquímico más extendido es el cloro que es producido vía la oxidación del cloruro en el ánodo. A través de la oxidación indirecta, los agentes producidos en el ánodo son los responsables para la oxidación de materia orgánica y materia inorgánica como es el cloro y hipoclorito, peróxido de hidrogeno, ácido peroxodisulfurico y ozono. La oxidación electroquímica más extendida que se utiliza en la remoción de impurezas de aguas residuales textiles ocurre vía la oxidación indirecta utilizando cloro/hipoclorito producido por oxidación anódica de cloruro que existe en el medio acuoso (mucho de los residuales de la industria textil contienen NaCl como uno de los mayores constituyentes y puede ser utilizado como electrolito de soporte).

La cadena de reacciones que involucra al cloro/hipoclorito está dada por las siguientes reacciones (Mohan et al, 2001; Anglada et al, 2010; Kavitha E., 2012; Osiewala et al, 2013; Bashir et al, 2014):

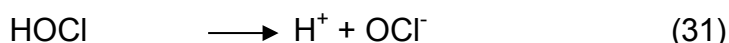
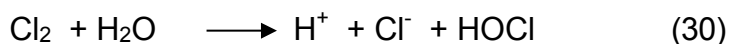
Reacciones en el ánodo:



Reacción en el cátodo:



En la solución principal:



Las moléculas del colorante son inactivadas electrolíticamente. La reacción (24) ocurre en el ánodo, con liberación de Cl_2 que es un oxidante fuerte. Si el residual con el colorante es generalmente básico o neutral, ocurre la reacción (27) generando oxígeno que es un oxidante débil y no es útil en el tratamiento del agua residual textil dado que conduce a una reducción en la eficiencia de la corriente. La reacción (28) en el cátodo es la reducción de agua cuando otras especies reducibles no están presentes. En la solución acuosa, el Cl_2 gaseoso se disuelve debido a la ionización de acuerdo a la reacción (30). La velocidad de reacción (31) es mayor en medio básico debido a la formación de OCl^- , implicando que las condiciones básicas o neutras son más favorables para la conducción de la reacción.

En la conversión electroquímica, los compuestos aromáticos de alto peso molecular y los de cadena alifática forman productos intermedios que pueden ser finalmente mineralizados a CO_2 y H_2O , reacción (32).

Un diagrama esquemático de la oxidación indirecta de contaminantes se muestra en la figura 29.

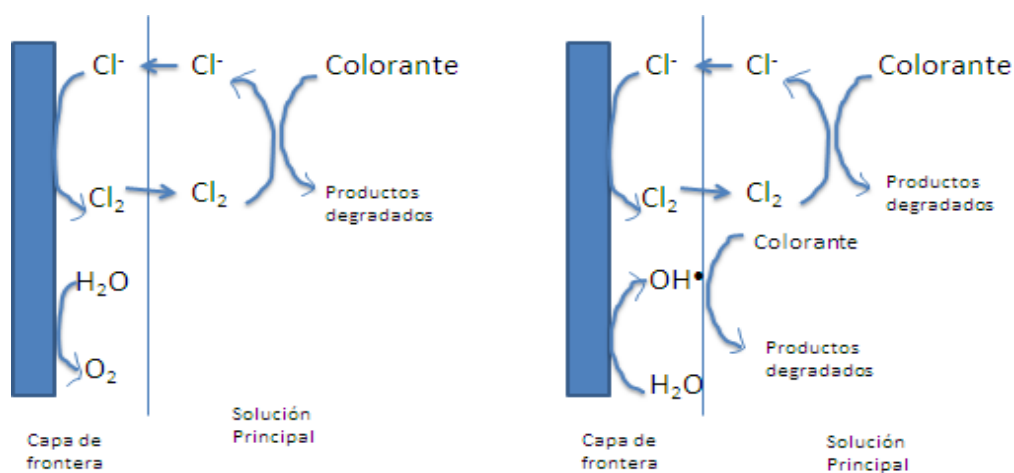
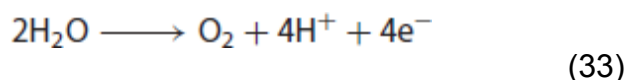


Figura 29. Esquema de las reacciones y procesos envueltos en la oxidación del colorante. **Fuente.** Kavitha E., 2012.

Para diseñar (Anglada et al, 2009) un sistema de oxidación electroquímico, se deben tener en cuenta el material del electrodo, la configuración de la celda y las condiciones de operación.

La elección del material del electrodo es de suma importancia ya que afecta la selectividad y la eficiencia del proceso. El material del electrodo en lo posible, debe tener las siguientes propiedades: estabilidad física y química, buena actividad catalítica, bajo costo y vida útil prolongada (se debe favorecer el uso de materiales de electrodo que sean baratos y duraderos).

Para evaluar la selectividad de un material de ánodo, se debe considerar la competencia entre la oxidación de los compuestos orgánicos en el ánodo y la reacción secundaria de la evolución del oxígeno:



La oxidación de agua a oxígeno ocurre a aproximadamente 1.2 V contra NHE (electrodo de hidrógeno normal). Sin embargo, se debe aplicar un voltaje más alto para que se produzca la oxidación electroquímica del agua en el ánodo. La diferencia entre el valor de la tensión a la que la oxidación del agua realmente comienza a tener lugar y el valor termodinámico, es el exceso de potencial de la evolución de oxígeno.

Los ánodos de baja sobretensión de O_2 se caracterizan por una alta actividad electroquímica hacia la evolución del oxígeno y baja reactividad química hacia la oxidación de compuestos orgánicos. La oxidación efectiva de contaminantes en estos ánodos puede ocurrir a bajas densidades de corriente; a altas densidades de corriente, se espera una disminución significativa de la eficiencia de la corriente debido a la producción de oxígeno. Por el contrario, en ánodos de sobretensión de O_2 altos, se pueden aplicar densidades de corriente más altas con una contribución mínima de la reacción secundaria de evolución de oxígeno.

En vista de los hechos mencionados anteriormente, generalmente se prefieren los ánodos de alta sobretensión de O_2 . En particular, se ha informado que los ánodos de diamante dopado con boro (BDD) producen mayores tasas

de oxidación orgánica y mayores eficiencias de corriente que otros óxidos metálicos comúnmente utilizados, tales como PbO_2 y $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

Uno de los problemas más importantes en el diseño de la celda es mantener altas tasas de transferencia de masa ya que las principales reacciones que tienen lugar en los procesos de oxidación electroquímica tienen lugar en la superficie de los electrodos. Para mejorar la transferencia de masa a la superficie del electrodo, se emplean métodos comunes tales como burbujeo de aire, alta velocidad de fluido, uso de deflectores e incorporación de varios tipos de promotores de turbulencia.

En la figura 30, se muestra una clasificación de reactores químicos en términos de configuración de celda, geometría del electrodo y tipo de flujo.

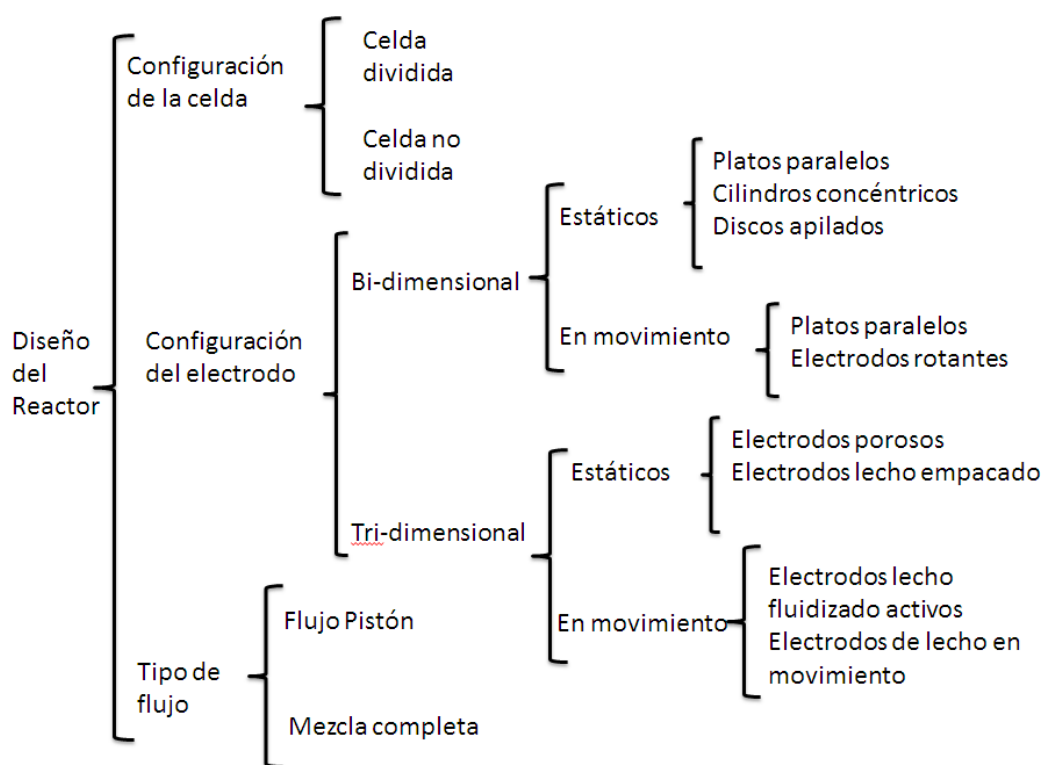


Figura 30. Clasificación de reactores electroquímicos de acuerdo a la configuración de la celda, geometría del electrodo y tipo de flujo.

Fuente. Anglada et al, 2009.

Los tipos de electrodos se pueden clasificar en electrodos estáticos y móviles. El uso de electrodos móviles conduce a valores incrementados del coeficiente de transporte de masa debido a la promoción de la turbulencia.

Además de la geometría y configuración del electrodo, la configuración de la celda (células divididas y no divididas) debe considerarse en el diseño del reactor. En células divididas, el ánodo y el cátodo están separados por un diafragma poroso o una membrana conductora de iones (ver figura 28 (b)). Para las celdas divididas, la elección del diafragma o membrana de separación es tan importante como la elección adecuada de los materiales del electrodo para el correcto funcionamiento del proceso electrolítico. En general, se debe evitar el uso de celdas divididas siempre que sea posible, porque los separadores son costosos y el ajuste de una celda dividida (reducción de la separación del electrodo) es difícil y se encuentra muchos problemas mecánicos y de corrosión.

En el caso de las características de flujo dentro de un reactor, se pueden considerar dos tipos de comportamiento hidrodinámico limitante, a saber, el flujo pistón y la mezcla perfecta.

Entre las variables (Anglada et al, 2009) que generalmente se modifican en los procesos de oxidación electroquímica, la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área del electrodo) es el término al que se hace referencia con más frecuencia porque controla la velocidad de reacción. Debe resaltarse que un aumento en la densidad de corriente no necesariamente resulta en un aumento en la eficiencia de oxidación o velocidad de oxidación y que, para un material de ánodo dado, el efecto de la densidad de corriente en la eficiencia del tratamiento depende de las características del efluente tratado. Sin embargo, el uso de densidades de corriente más altas generalmente resulta en costos operativos más altos debido al aumento en el consumo de energía.

Las características fisicoquímicas del agua residual (naturaleza y concentración del electrolito, valor del pH y concentración de los contaminantes) también afectan el proceso de oxidación electroquímica.

Aunque no se ha llegado a un acuerdo sobre el efecto de la naturaleza y la concentración de electrolito sobre la eficiencia general de oxidación, debe tenerse en cuenta que cuanto mayor es la concentración de electrolito, mayor es la conductividad y, en consecuencia, menor es el voltaje de la celda dada la densidad de corriente. Por esta razón, el tratamiento de oxidación electroquímica es más conveniente y rentable cuando las aguas residuales a tratar ya tienen una alta salinidad.

En las reacciones mediadas por cloruro, el valor del pH puede afectar la velocidad de oxidación porque determina la especie de cloro activo primario que está presente en el agua residual.

Durante la oxidación indirecta, la evolución del cloro ocurre en el ánodo (ecuación (24)). A valores de pH inferiores a 3,3, la especie de cloro activo primario es Cl_2 , mientras que, a valores de pH superiores, su difusión lejos del ánodo se acopla a su reacción de desproporción para formar HClO a $\text{pH} < 7,5$ (ecuación (29)) y ClO^- a $\text{pH} > 7.5$ (ecuación (30)). En principio, la operación en condiciones fuertemente ácidas se consideraría la mejor opción ya que el cloro es el oxidante más fuerte seguido de HClO . Sin embargo, la configuración del sistema generalmente empleada en la oxidación electroquímica de las aguas residuales promueve su desorción, obstaculizando su acción como un agente oxidante.

En consecuencia, valores de pH más altos teóricamente mejorarían la electro oxidación de contaminantes, ya que HClO y ClO^- casi no se ven afectados por la desorción de gases y pueden actuar como reactivos oxidantes en el volumen total del agua residual.

En la oxidación electroquímica (Anglada et al, 2009) de agua residual, la viabilidad técnica del proceso se evalúa en términos del porcentaje de eliminación del contaminante alcanzado, mientras que la viabilidad económica se determina por el consumo específico de energía. La disminución de la concentración de contaminantes durante la electro- oxidación de las aguas residuales, así como la evolución de cualquier otro parámetro durante el proceso, pueden representarse en función del tiempo o en función de la carga eléctrica específica.

2.3.10. METODOS DE TRATAMIENTO COMBINADO

La naturaleza compleja y recalcitrante de los colorantes sintéticos, hace que un único método de tratamiento sea inadecuado para su eliminación de las aguas residuales industriales. Por ello es necesario el uso de métodos de tratamiento combinados para mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento para cumplir con las leyes y regulaciones cada vez más estrictas relacionadas con la descarga de aguas residuales.

Mediante el uso de tratamientos combinados, se pueden superar las desventajas de un único tratamiento, proporcionando un proceso de tratamiento más eficiente con mejores resultados. Las ventajas de los procesos combinados pueden complementarse entre sí y superar las limitaciones individuales de una sola técnica.

La importancia de llevar a cabo un método de tratamiento combinado para las aguas residuales de colorantes también ha sido enfatizada por Hai (Hai et al., 2007), quien afirmó que un único método de tratamiento no es realista en el mundo actual ya que se han implementado regulaciones más estrictas con respecto a la descarga de aguas residuales que contienen colorantes y se debe llevar a cabo una combinación de métodos de tratamiento para alternativas más técnicas y económicas. Sun (Sun et al, 2009) afirma que los procesos combinados son efectivos en la decoloración de aguas residuales de colorantes y su aplicación puede descomponer significativamente las moléculas de colorante en comparación con los procesos individuales.

La Figura 31 muestra una representación simplificada de las combinaciones propuestas por Hai (Hai et al., 2007). Aunque todavía se encuentran en su mayoría en fase de desarrollo, últimamente se han publicado estudios sobre la implementación de procesos avanzados de oxidación (POA) y sus combinaciones para el tratamiento de aguas residuales con colorantes.

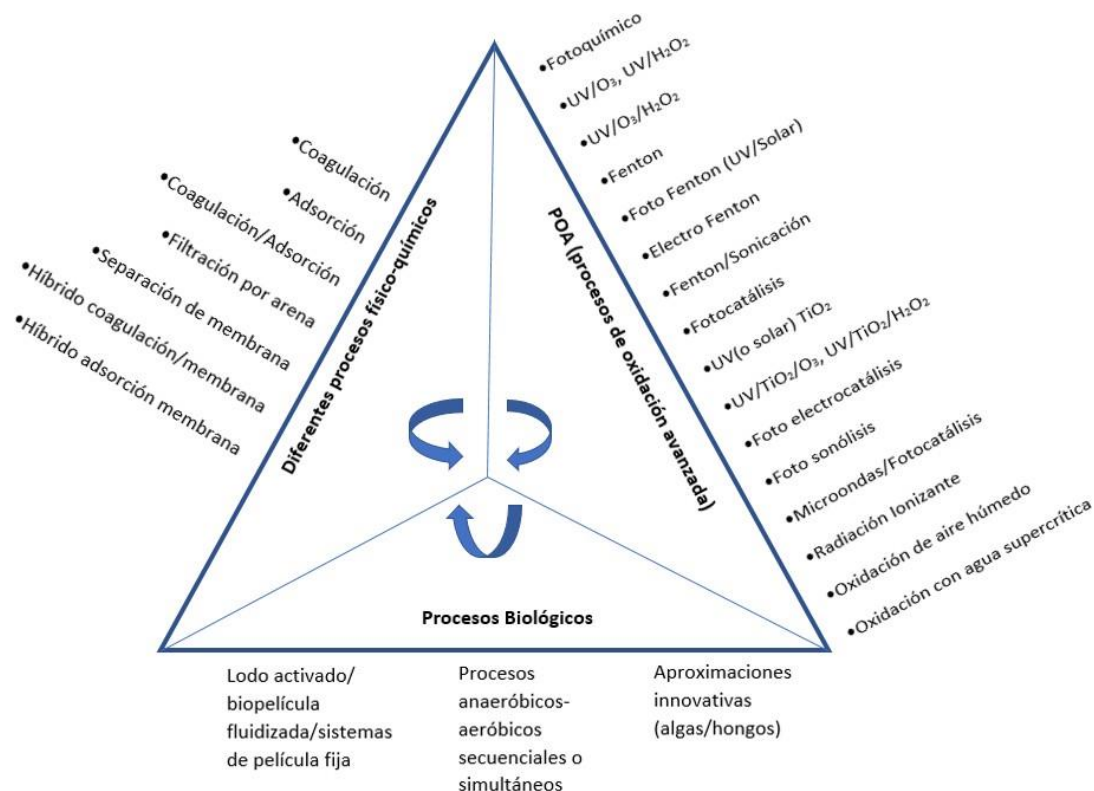


Figura 31. Representación de combinaciones de métodos de tratamiento propuestas en la literatura. **Fuente.** Hai et al, 2007.

Con base en trabajos previos informados por investigadores, Sun (Sun et al, 2009) sugiere combinaciones e hibridaciones (ver figura 32) de tratamientos propuestos para agua residual de tinte.

En la figura 32 (Sun et al, 2009), se usa un signo de suma (+) entre los procesos para procesos combinados que muestran que los procesos se llevan a cabo uno tras otro, en comparación con los procesos híbridos donde se usa un guión (-) para mostrar que los procesos se integran y se llevan a cabo de forma sinérgica.

Los procesos combinados se llevan a cabo según el orden de los métodos de tratamiento enumerados específicamente. Por ejemplo, si un proceso combinado se enumera como un proceso combinado químico + físico, primero se lleva a cabo el tratamiento químico, seguido del tratamiento físico. Este orden es específico para el diseño del tratamiento y el orden no es reversible.

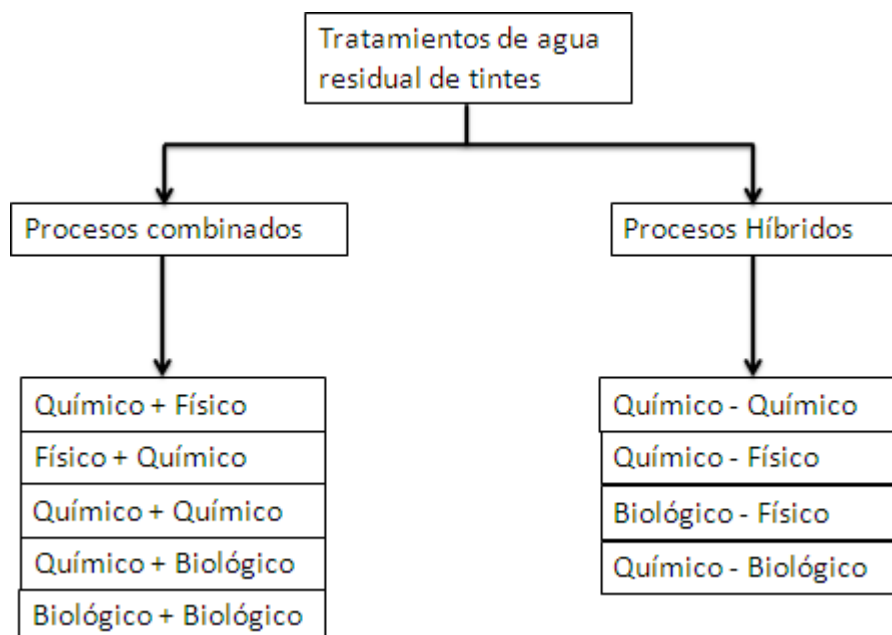


Figura 32. Combinaciones y hibridaciones propuestas de tratamientos para agua residual de tintes. **Fuente.** Sun et al, 2009.

Entre los procesos de tratamiento químico populares, la oxidación es el proceso de tratamiento más ampliamente estudiado debido a la simplicidad del proceso. Los procesos de oxidación avanzada (POA) como la ozonización, la reacción Fenton, la sonólisis, la electrólisis y la fotocátalisis han sido ampliamente estudiados por los investigadores para el tratamiento de las aguas residuales de colorantes. Hai (Hai et al, 2007) también sugirió que una combinación de dos procesos químicos podría superar algunos defectos de un tratamiento químico individual.

Ejemplos de combinaciones de POA incluyen sonólisis + reacción Fenton, radiación UV + ozonización, radiación de microondas + fotocátalisis, sonólisis + electrólisis y reacción Fenton/Radiación UV+ electrólisis.

Debido a su origen sintético y estructura compleja derivada del uso de diferentes grupos cromóforos, los colorantes son extremadamente recalcitrantes. Por ello en los métodos de tratamiento combinados se recomienda el uso de tratamientos fotoquímicos. Las reacciones fotoquímicas funcionan por la generación de radicales libres a través de la radiación ultravioleta (UV). Los tratamientos fotoquímicos son superiores en la clase de

tratamientos químicos ya que pueden degradar moléculas de colorantes compleja en moléculas más pequeñas con pesos moleculares más bajos.

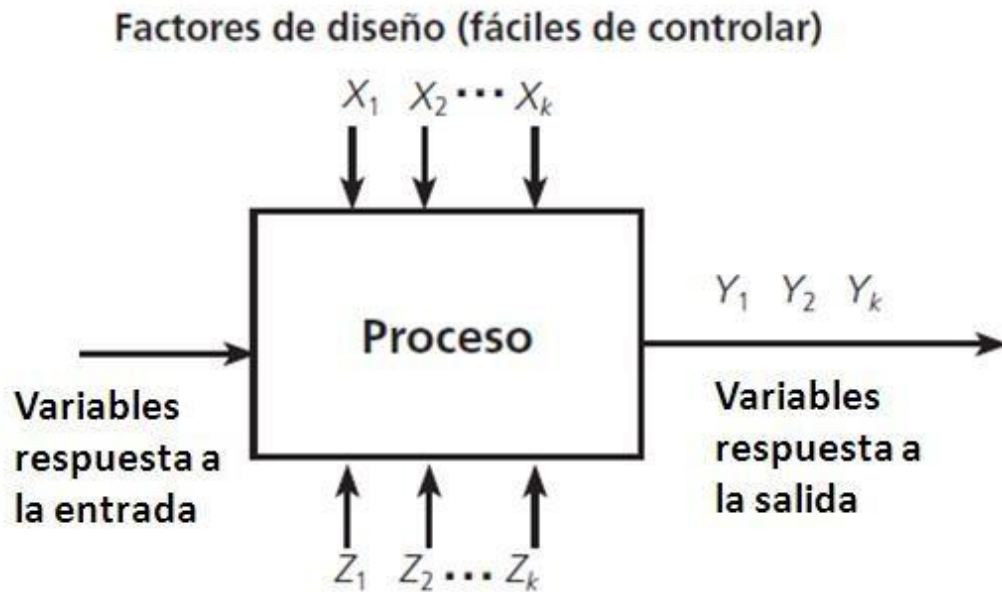
Si bien los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han estudiado extensamente tanto para las aguas residuales recalcitrantes en general, para aguas residuales de tinte en particular, su comercialización aún no se ha realizado debido a barreras prevalecientes. Estos procesos son costosos y complejos especialmente en cuanto a su desarrollo con propósitos de escalamiento.

Las ventajas (Sun et al, 2009) del proceso combinado Químico + Químico para el tratamiento de agua residual de colorantes son:

- Capaz de degradar varios tipos de colorantes
- Tiempo de operación corto
- Baja cantidad de lodo producido.

2.3.11. METODOLOGIA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

El estudio de un proceso (Gernjank W., 2006) a menudo se centra en la relación entre la respuesta del sistema (variable dependiente) y los factores de entrada (variables independientes) como se muestra en la figura 33.



Factores \longrightarrow Modelo \longrightarrow Respuesta

Figura 33. Representación esquemática considerando los factores y la respuesta de un proceso. **Fuente.** Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar, 2012.

Para describir la relación entre una respuesta del sistema y los factores de entrada, típicamente se formula un modelo matemático.

La combinación de diseño experimental y la formulación de un modelo matemático para obtener una descripción cuantitativa de la respuesta en una región experimental en un proceso con n factores de entrada continuos se denominan metodología de superficie de respuesta.

En la etapa de experimentación, hay una región llamada de operabilidad $O(X)$, esta es la región en la que es posible teóricamente hacer el experimento y observar los valores de respuesta. Hay una segunda región $R(X)$, que es la región de interés donde el diseño experimental está confinado. Si se toman datos fuera de $R(X)$, entonces lo adecuado de la representación de la superficie de respuesta (modelo) puede estar en cuestión. Para mayor

sencillez se consideran regiones de forma regular, como se muestra en la figura 34.

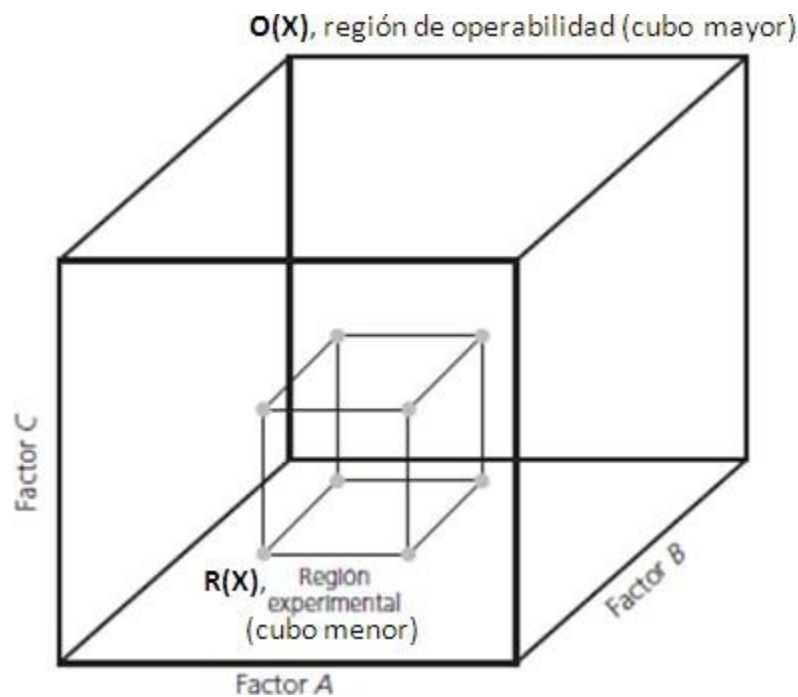


Figura 34. Región de Operabilidad y Región experimental de interés. **Fuente.** Gutiérrez Pulido y De la Vara Salazar, 2012.

La metodología de superficie de respuesta (Khuri A., 2017) son técnicas estadísticas y matemáticas empleadas con los siguientes propósitos:

- i) Establecer una serie de experimentos (diseño experimental) para predicciones de una respuesta.
- ii) Establecer un modelo hipotético (empírico) a partir de los datos obtenidos empleando el diseño experimental, y
- iii) Optimizar la variable de respuesta, esto es, la determinación de las condiciones óptimas en las variables de entrada que conducen a una respuesta máxima o mínima dentro de la región de interés.

Las etapas implicadas en la aplicación de la metodología de superficie de respuesta son (Meenu Bhan, 2017):

1. Selección de variables (dependientes, independientes)

Para el proceso de experimentación, es imprescindible la determinación de las variables de entrada (factores, variables independientes) y la variable de salida (respuesta, variable dependiente).

Un factor es cualquier variable que se piensa puede afectar la respuesta de interés. Se tienen como tipos de factores; los continuos, que son aquellos que toman cualquier valor en un intervalo (por ejemplo, el pH) y los categóricos que tienen un número de niveles discreto (por ejemplo, el tipo de electrodo en un reactor electroquímico). Usualmente los factores de entrada son escalados o codificados de tal manera que el valor mínimo del factor respectivo en la región investigada sea -1 ó $-\infty$ y el valor máximo sea $+1$ o $+\infty$ (ver cuadro 12).

Diseños experimentales que emplean 3 o 5 niveles del factor son empleados en procesos de optimización y son diseños que emplea la metodología de superficie de respuesta.

Cuadro 12. Niveles de factores empleados en procesos de Experimentación

| Número de niveles empleados | Valor escalado o codificado del factor |
|-----------------------------|--|
| 2 | $-1, +1$ |
| 3 | $-1, 0, +1$ |
| 5 | $-\infty, -1, 0, +1, +\infty$ |

Fuente: Elaboración Propia

Una respuesta es un resultado medible (por ejemplo, el rendimiento de una reacción química) que es dependiente de los factores importantes implicados en el proceso.

2. Realizar un conjunto de experimentos diseñados estadísticamente

Para realizar las pruebas experimentales, primero se debe definir el método del diseño experimental a utilizar.

El diseño de experimentos es un enfoque sistemático para la investigación de un proceso. Se diseñan una serie de pruebas o experimentos estructurados en las que se hacen cambios planificados a las variables de entrada de un proceso. A continuación, se avalúan los efectos de estos cambios en la respuesta del proceso. Empleando el diseño de experimentos, el plan de recolección de datos maximiza la cantidad de información que se puede obtener para una cantidad dada de esfuerzo experimental.

En metodología de superficie de respuesta los diseños experimentales más empleados son:

- Diseños Box-Behnken, con factores a 3 niveles
- Diseños de Cribado definitivo, con factores a 3 niveles
- Diseños Compuesto central, con factores a 5 niveles

El diseño experimental seleccionado para esta investigación fue el diseño de Cribado Definitivo porque requiere pocas pruebas experimentales para el estudio de múltiples factores y es más eficiente que el método compuesto central para estimar los efectos principales y los efectos cuadráticos puros de los factores.

Jones y Nachtsheim (Jones y Nachtsheim, 2011), proponen una nueva clase de diseños de cribado definitivo de tres niveles por factor en la presencia de efectos de segundo orden. Diseños de cribado son atractivos para evaluar el impacto relativo de un número grande de factores sobre una respuesta de interés. Se evalúan los factores a tres niveles, ya que teniendo tres niveles se permite algunas evaluaciones de la curvatura en la relación factor-respuesta.

Los nuevos diseños propuestos tienen las siguientes propiedades deseables (Jones y Nachtsheim, 2011):

- a. Número pequeño de pruebas. El número de pruebas experimentales requeridos es uno más el doble del número de factores, por ejemplo, para m factores este es $2m+1$.
- b. Efectos principales ortogonales
- c. Efectos principales no correlacionados con interacciones de dos factores y efectos cuadráticos.
- d. Interacciones de dos factores no están completamente confundidos con otras interacciones de dos factores, aunque puedan estar correlacionados.
- e. Todos los efectos cuadráticos en modelos compuestos de cualquier número de términos lineales y términos cuadráticos de efectos principales son estimables (es un diseño de tres niveles)
- f. Los efectos cuadráticos son ortogonales a los efectos principales y no completamente confundidos con efectos de interacción.
- g. Proyecciones de tres o más factores permiten ajuste del modelo de superficies de respuesta.

En el cuadro 13, se muestra la estructura de estos nuevos diseños. Se emplea x_{ij} para denotar el ajuste del factor j para la prueba i . Para m factores, las $2m+1$ pruebas están basadas sobre los m pares fold-over y un punto central global. Cada prueba (excluyendo el punto central) tiene exactamente un factor en su nivel central y a nivel de puntos extremos, estos valores son denotados como ± 1 .

Cuadro 13. Estructura de Diseño General para m factores en experimentos de Cribado definitivo

| Par Foldover | Prueba (i) | Niveles de Factor | | | | |
|---------------|------------|-------------------|-----------|-----------|-------|-----------|
| | | $x_{i,1}$ | $x_{i,2}$ | $x_{i,3}$ | | $x_{i,m}$ |
| 1 | 1 | 0 | ± 1 | ± 1 | | ± 1 |
| | 2 | 0 | ± 1 | ± 1 | | ± 1 |
| 2 | 3 | ± 1 | 0 | ± 1 | | ± 1 |
| | 4 | ± 1 | 0 | ± 1 | | ± 1 |
| 3 | 5 | ± 1 | ± 1 | 0 | | ± 1 |
| | 6 | ± 1 | ± 1 | 0 | | ± 1 |
| . | . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . | . |
| m | 2m-1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | | 0 |
| | m | ± 1 | ± 1 | ± 1 | | 0 |
| Punto Central | 2m+1 | 0 | 0 | 0 | | 0 |

Fuente. Jones y Nachtsheim (2011)

Se asume que la respuesta y_i , sigue el modelo:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^m \beta_j x_{i,j} + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \beta_{jk} x_{i,j} x_{i,k} + \sum_{j=1}^m \beta_{jj} x_{i,j}^2 + \varepsilon_i$$

$$i = 1, \dots, 2m + 1 \quad (33)$$

Donde los parámetros $\beta_0, \dots, \beta_{jj}$ son constantes desconocidas a ser determinadas.

Un primer rasgo distintivo de diseños de cribado definitivo son que todos los factores son continuos y tienen 3 niveles. Un segundo rasgo distintivo es que son auto foldover. Esto es las pruebas del diseño vienen en pares con su “espejo” uno del otro. Por ejemplo, si se codifica un factor en su nivel bajo como “-1”, en su nivel alto como “+1” y el nivel medio como “0”, entonces si una prueba tiene ajustes de los factores codificados de la forma “+0-+-”, la otra prueba “espejo” tiene como factores codificados “-0+-+”. Juntos las dos pruebas constituyen un par foldover. Además, cada par foldover tiene un factor en su nivel medio y el resto de los factores en sus niveles altos y bajos.

Un tercer rasgo distintivo es que una prueba está en el centro de la región de diseño con todos los factores en su posición media.

Como ejemplo, en la figura 35 se tiene un diseño de cribado definitivo para seis factores con trece pruebas experimentales (el doble de factores más uno). En la figura 36 se muestra la estructura de un diseño de cribado definitivo con los seis pares foldover, en la figura 37 se muestra la estructura con el valor central para cada par foldover y en la figura 38 se muestra la estructura de una prueba (última fila) con todos los factores en su nivel medio.

| Run | A | B | C | D | E | F |
|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 0 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Figura 35. Tabla de Diseño de cribado definitivo para seis factores con trece pruebas experimentales. **Fuente.** Bradley Jones (2014).

Seis pares foldover

| Run | A | B | C | D | E | F |
|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 0 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Figura 36. Estructura 1 un diseño de cribado definitivo mostrando los seis pares foldover. **Fuente.** Bradley Jones (2014)

Valores centrales en cada fila

| Run | A | B | C | D | E | F |
|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 0 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Figura 37. Estructura 2 de un diseño de cribado definitivo mostrando valores centrales en cada par foldover. **Fuente.** Bradley Jones (2014)

Una prueba con el nivel de los factores en el valor central

| Run | A | B | C | D | E | F |
|-----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 0 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 0 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 0 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| 9 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Figura 38. Estructura 3 de un diseño de cribado definitivo mostrando una prueba con el nivel de los factores en el valor central. **Fuente.** Bradley Jones (2014)

Un uso importante de Diseños de Cribado es que, a partir de muchos factores considerados, el objetivo es identificar aquellos factores que tienen efectos importantes en el proceso. Un factor continuo o cuantitativo puede ser de importancia crítica sobre el espacio de diseño debido a efectos de primer orden, debido a interacciones de dos factores y debido a efectos cuadráticos puros.

En su aplicación los Diseños de Cribado Definitivo (DCD) tienen como limitación que todos los factores deben ser continuos. Jones y Nachtsheim (Bradley Jones y J. Nachtsheim, 2013), en un trabajo reciente desarrollaron un método para DCD que pueden acomodar cualquier número de factores cualitativos o categóricos a dos niveles. Este método denominado Diseño de Cribado Definitivo Aumentado (DCDA), provee de diseños altamente eficientes que aún son definitivos en el sentido de que pueden estimar todos los efectos principales de los factores continuos y ser imparciales a cualquier efecto activo de segundo orden. Las DCD pueden ser aumentadas empleando

factores categóricos a dos niveles de tal forma que se conserve toda o la mayor parte de sus propiedades. Para su aplicación, se asume que la respuesta y_i sigue el modelo:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^{m+c} \beta_j x_{i,j} + \sum_{j=1}^{m+c-1} \sum_{k=j+1}^{m+c} \beta_{jk} x_{i,j} x_{i,k} + \sum_{j=1}^m \beta_{jj} x_{i,j}^2 + \varepsilon_i \quad i = 1, \dots, n, \quad (34)$$

Donde m es el número de factores continuos y c es el número de factores categóricos. Los parámetros β_0, \dots, β_m son constantes desconocidas de las cuales muchas son cero por asunción de esparsidad de efectos. En forma matricial el modelo puede ser escrito de la forma:

$$y = X_1 \beta_1 + X_2 \beta_2 + \varepsilon \quad (35)$$

Donde X_1 es la matriz de diseño $n \times (m+1)$ para el término intercepto y los efectos lineales principales en β_1 y es la matriz de diseño correspondiente a $m(m+1)/2$ efectos de segundo orden, incluyendo interacciones lineales y efectos principales cuadráticos en β_2 . Debido a que el objetivo es el cribado, se asume que como mínimo el experimentador pueda ajustar la respuesta a un modelo de primer orden.

Un DCDA tiene como objetivo adicionar columnas en una forma tal que el diseño es altamente eficiente para la estimación del modelo de primer orden mientras se mantiene la completa independencia entre las estimaciones de todos los efectos principales y efectos de segundo orden.

La estructura de una matriz de DCDA con $m+1$ a $m+4$ factores categóricos se dan en el cuadro 14.

Cuadro 14. Estructura de una matriz de DCDA con $m+1$ a $m+4$ factores categóricos

| Prueba | Factores Continuos | | | | | | Factores Categóricos | | | |
|----------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| (i) | 1 | d_1^+ | d_2^+ | d_2^+ | \dots | d_m^+ | a_1^+ | a_2^+ | a_3^+ | a_4^+ |
| 1 | 1 | 0 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| 2 | 1 | 0 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| 3 | 1 | ± 1 | 0 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| 4 | 1 | ∓ 1 | 0 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| 5 | 1 | ± 1 | ± 1 | 0 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| 6 | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | 0 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \ddots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| $2m-1$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | 0 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| $2m$ | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | 0 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| $2m+1$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | $z_{1,1}$ | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| $2m+2$ | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | $z_{1,2}$ | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| $2m+3$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | $z_{2,1}$ | ± 1 | ± 1 |
| $2m+4$ | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | $z_{2,2}$ | ∓ 1 | ∓ 1 |
| $2m+5$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | $z_{3,1}$ | ± 1 |
| $2m+6$ | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | $z_{3,2}$ | ∓ 1 |
| $2m+7$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | $z_{4,1}$ |
| $2m+8$ | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | $z_{4,1}$ |
| $2m+9$ | 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | \dots | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 | ± 1 |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \dots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| n_1 | 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | \dots | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 | ∓ 1 |
| n_1+1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | B | | | |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | | | | |
| n | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |

Fuente. Bradley Jones y J. Nachtsheim (2013)

Características deseables de los DCDA son:

- Efectos principales aproximadamente ortogonales
- Interacciones de dos factores ortogonales a efectos principales.
- Todos los efectos cuadráticos siempre son estimables.
- Efectos cuadráticos son ortogonales a efectos cuadráticos.

La figura 39 muestra la estructura de un diseño DCDA para cinco factores continuos, $m=5$ (A, B, C, D y E) y un factor categórico, $c=1$ (F).

| | A | B | C | D | E | F |
|----|----|----|----|----|----|---|
| 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 2 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 3 | 1 | 0 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | -1 | 0 | 1 | -1 | -1 | 2 |
| 5 | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 2 |
| 6 | -1 | 1 | 0 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | 1 | 1 | -1 | 0 | -1 | 2 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 1 |
| 10 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 2 |
| 11 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 2 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |

Cambiar pares de
ceros a diferentes
niveles

Figura 39. Estructura de un diseño DCDA para $m=5$ (A, B, C, D y E) factores continuos y $c=1$ (F) factor categórico. **Fuente.** Bradley Jones (2014)

3. Generar el modelo o ecuación predictora

En general, el modelo teórico que relaciona las variables de entrada con una respuesta no está disponible para un proceso complejo, por ello debe ser aproximada empíricamente a partir de los datos experimentales obtenidas a partir del diseño experimental. Para ello, los polinomios proporcionan un enfoque versátil para modelar la respuesta del proceso. Dependiendo de la complejidad del proceso y de la precisión deseada en el modelo, generalmente se emplean polinomios de primer o segundo orden.

La aproximación de la función de respuesta puede ser expresado como:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + e \quad (36)$$

Las variables x_1, x_2, \dots, x_k son las variables independientes y la respuesta y depende de ellos, entonces la variable dependiente es una función de x_1, x_2, \dots, x_k y el error experimental denotado por e . El término de error, e , representa cualquier error de medida en la respuesta, así como otro tipo de variaciones no tomadas en cuenta en f . En muchos problemas de metodología de superficie de respuesta la función de respuesta verdadera es desconocida.

En orden a desarrollar una aproximación apropiada para f , en metodología de superficie de respuesta, dos modelos generales importantes son comúnmente empleados:

- a) **El modelo de primer grado**, es un modelo para describir superficies planas que pueden estar o no estar inclinadas. Este modelo no es apropiado para analizar máximos, mínimos y líneas de contorno. Esta aproximación a la función es razonable cuando la región de estudio no es demasiado grande y no es demasiado curvada. Este modelo asume que puede ser una aproximación adecuada a la superficie verdadera en una región pequeña la ecuación:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \epsilon \quad (37)$$

- b) **El modelo de segundo grado**, es útil en aproximar una porción de la superficie verdadera con curvatura parabólica. Es un modelo polinomial de alto grado y se emplea si hay curvatura en la superficie de respuesta. Este modelo es flexible a causa de que puede tomar una variedad de formas funcionales para aproximar la superficie de respuesta verdadera local. El método de mínimos cuadrados puede ser aplicado para estimar los coeficientes del modelo. Este modelo incluye todos los términos del modelo de primer orden más todos los términos

cuadráticos y todos los términos de producto cruzado, usualmente es expresado como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \epsilon \quad (38)$$

Dónde:

$\sum_{i=1}^k \beta_i x_i$, representa el efecto individual de cada factor

$\sum_{i < j} \sum \beta_{ij} x_i x_j$, representa las interacciones entre las variables

$\sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2$, término que toma en cuenta posible efecto no lineal o curvatura de algunos factores.

El propósito de considerar estos modelos es:

- Establecer una relación aproximada entre la respuesta (y) y los factores (x_1, x_2, \dots, x_k) que puede ser empleada para predecir valores de la respuesta.
- Determinar si la prueba de hipótesis es significativa para los factores.
- Determinar los ajustes óptimos de los factores que resultan en un mínimo (o máximo) de la respuesta sobre una cierta región de interés.

Diseños factoriales de dos niveles son de valor para ajustar modelos de aproximación de primer orden, pero estos no pueden tomar en cuenta la curvatura de una respuesta. Para ser capaces de hacer esto, es necesario ajustar a un modelo de segundo orden y emplear diseños factoriales de 3 a más niveles por factor.

Por ejemplo, para $k=2$ (donde k es el número de factores) el modelo ajustado es:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (39)$$

Para $k=3$:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (40)$$

Una vez que los datos han sido colectados, el método de mínimos cuadrados es empleado para estimar los parámetros en los polinomios.

El análisis de superficie de respuesta se lleva a cabo con los modelos obtenidos para:

- a) Entender la topografía de la superficie de respuesta (ubicación de locales máximos, locales mínimos, bordes de líneas) y
- b) Encontrar la región donde la respuesta óptima ocurre. El objetivo es moverse rápida y eficientemente a lo largo de un camino para obtener un máximo o mínimo en la respuesta de tal forma que la respuesta sea optimizada.

La figura 40 muestra una gráfica de superficie de respuesta obtenida a partir de un modelo de segundo grado.

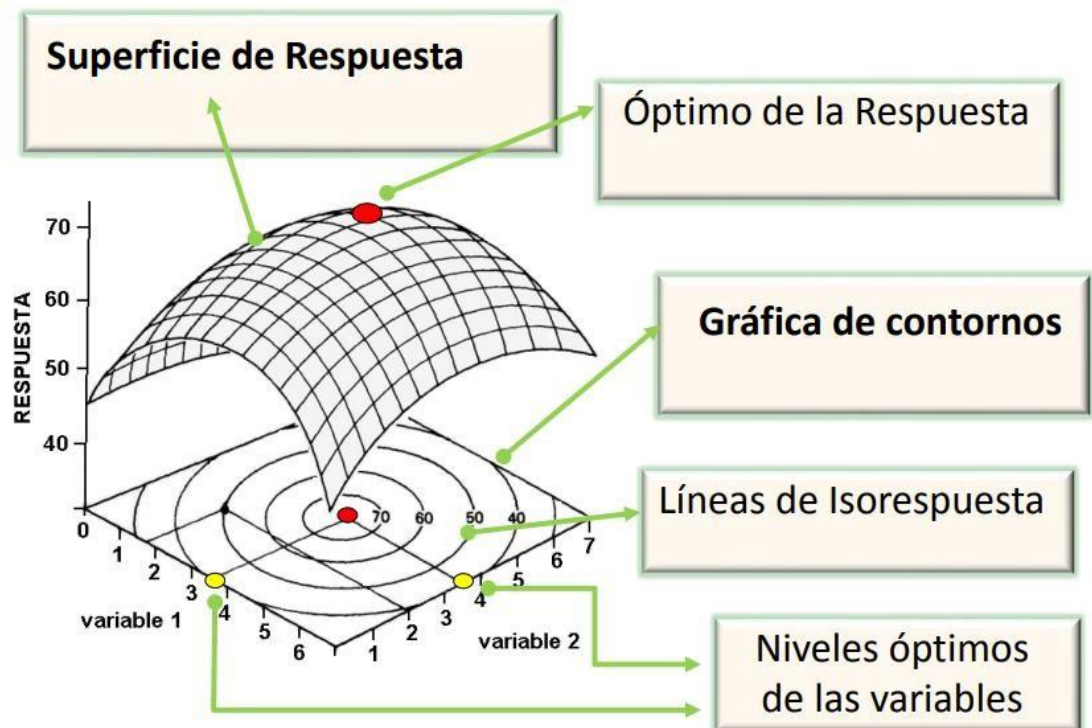


Figura 40. Gráfico que combina superficie de respuesta y gráfica de contorno. **Fuente.** Cámara et al, 2016.

4. Evaluar la aptitud del modelo

Se realiza mediante el empleo de software y se emplean como indicadores:

a) El análisis de distribución normal o caracterización de la distribución por su forma:

Se evalúa mediante el contraste de Shapiro-Wilks, histogramas, gráficos de caja, gráficos Q-Q (gráfico de cuartiles normales), gráficos P-P (gráfico de probabilidad normal).

Los gráficos Q-Q y P-P trabajan con los datos estandarizados y ordenados. Cuando los datos observados (experimentales) se representan frente a los datos esperados (obtenidos a partir del modelo), se deben tener puntos alineados en la diagonal de un cuadro, esto es, para una muestra extraída de una población normal, ambos valores se encontrarán en la misma línea recta. Los gráficos orientan sobre la procedencia o no de la muestra de una población

normal. También es posible trabajar con una prueba estadística (como el contraste de Shapiro-Wilks) que certifique la normalidad o no de las variables.

b) Inferencia sobre el modelo:

El contraste de regresión verifica de forma conjunta si las variables explicativas aportan información de la explicación de la variable respuesta. Se debe verificar:

1. **La bondad de ajuste** a través de los valores de R^2 (el coeficiente de determinación) y R_{adj}^2 (el coeficiente de determinación corregido).
2. **La significación individual de las variables**, verifica si cada variable aporta información significativa al análisis (se emplea una tabla ANOVA)
3. **La significación de la constante**, verifica si la variable dependiente tiene media cero cuando las variables explicativas se anulan.
4. **La predicción**: Predicciones para y , la variable respuesta dentro del rango de aplicación a partir de la determinación de las bandas de confianza.
5. **La Normalidad de los residuos**: Análisis de histogramas, gráfico probabilístico normal, el contraste de Shapiro-Wilks.
6. **El análisis de residuos**: Verificar que no se violan las hipótesis sobre las que se estima el modelo y se realiza la inferencia y son:

Datos anómalos

Datos anómalos o atípicos, son datos cuyo residuo es superior a 3 en valor absoluto. Analizar diagramas de caja, presencia de outliers en gráfico de residuales.

No autocorrelación: Hace referencia a los efectos de la inercia de una observación a otra que puede indicar la no independencia entre los residuos. Analizar: Gráficos de residuales, el estadístico de Durbin-Watson.

Homocedasticidad: Hace referencia a la constancia de los residuos para los valores que van tomando las variables independientes. Analizar: Gráfico de residuales.

7. **No multicolinealidad:** Es la asociación, medida como correlación para 3 o más variables explicativas. El impacto de la multicolinealidad es la reducción del poder explicativo de cualquier variable explicativa individual en la medida en que está correlacionada con otras variables explicativas presentes en el modelo. Analizar: Índices de acondicionamiento, valores VIF.

5. **Obtención de los valores óptimos para cada factor estudiado**

El objetivo principal de la aplicación de la metodología de superficie de respuesta es la optimización de la variable respuesta. La optimización (Bezerra et al, 2008) se refiere a mejorar el rendimiento del proceso para obtener el máximo beneficio de él, esto es, descubrir las condiciones en las que aplicar un procedimiento, es para producir la mejor respuesta posible. En la actualidad para realizar este procedimiento se emplean computadores y software estadístico como herramientas estándar. El software emplea diferentes algoritmos que están disponibles y se implementan fácilmente. A partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, se puede optimizar un modelo que distinga factores significativos de no significativos.

6. **Verificación de la capacidad predictora del modelo con experimentos adicionales en los valores óptimos de las variables de entrada (factores)**

Finalmente, una vez que las variables independientes han sido optimizadas, deben realizarse pruebas de verificación de la predicción a estos valores para confirmar lo adecuado del modelo para describir el proceso bajo estudio.

CAPITULO 3: METODOLOGIA

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

Para el desarrollo del trabajo de tesis se empleó lo siguiente:

a. MATERIALES:

- Frascos Erlenmeyer de 250 ml.
- Vasos de precipitado de 250 ml, 500 ml, 1 L y 2L.
- Pipetas volumétricas de 0,1 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml y 10 ml.
- Fiolas de 100 ml, 250 ml, 500 ml y 1 L.
- Gradillas de tubos.
- Picetas.
- Lunas de reloj
- Espátulas.
- Varillas de vidrio

b. EQUIPOS:

- Balanza Analítica BOECO BBI-31, capacidad 230 g, d=0,1 mg
- Estufa MM-Venticell, 25-250 °C
- Conductímetro de Mesa Hanna Instruments modelo HI-992.
- Potenciómetro de mesa Hanna Instruments pH meter 300.
- Baño termostático JULABO

- Equipo de agitación empleando barra magnética VELP Scientific.
- Fuente Prasek Premium PRP-3705. DC power supply, 0-32V, 0-5 A.
- Multimetros Sanwa DMM CD 771-Digital Multimeter. Mide resistencia, voltaje y Amperaje.
- Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50. Con capacidad para realizar barridos, curvas de calibración. Rango de uso: 190 – 1100nm.
- Digestor de muestras para análisis de DQO Hach DRB 200. Rango de temperatura del instrumento: 37 a 165 °C. Tiempo de Digestión: 0 a 480 minutos. Velocidad de calentamiento: de 20 a 150 °C en 10 minutos.
- Electrodo de Platino y Titanio recubierto con Rutenio-Osmio, con espaciamiento de 5 mm.
- Reactor Electroquímico: 2 L de capacidad con electrodos incorporados, sistema de agitación magnética y sistema de Baño Termostático.
- Reactor fotoquímico: 1,5 L de capacidad con fuente de radiación incorporado y sistema de agitación magnética.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental del estudio se dividió en ocho etapas:

1. Construcción del módulo experimental.
2. Caracterización y preparación del Agua Residual textil sintética de la industria textil de Puente Piedra-Lima.
3. Selección de los Factores de entrada y sus niveles, y la variable de salida para cada proceso.
4. Determinación del diseño experimental a ser aplicado para la obtención de datos.
5. Llevar a cabo las pruebas experimentales.
6. Analizar estadísticamente los resultados para evaluar que variables, sus interacciones o términos cuadráticos son importantes en la depuración fotoquímica-electroquímica.
7. Optimización de variables del proceso de depuración mediante uso de software estadístico.
8. Validación del proceso de depuración.

3.3. TIPO Y DISEÑO DE INVESTIGACION

La investigación fue de tipo experimental. La experimentación fue empleada para entender mejor el proceso de tratamiento.

Se construyeron dos reactores electroquímicos (ver Anexo 3) de 2 L de volumen, con agitación magnética. El volumen útil empleado en cada reactor fue de 1,25 L. Para la regulación de la temperatura se empleó baños termostáticos. Para las reacciones electroquímicas se utilizaron electrodos de Pt (ver Anexo 1) y Ti/Ru-Os (ver Anexo 2).

Se construyeron 3 reactores fotoquímicos (ver Anexo 5) de 1,5 L, con lámparas UV de 4, 11 y 18 W en la parte central y agitación magnética. El volumen útil empleado en cada reactor fue de 1,25 L.

Como diseños experimentales, se seleccionaron:

- El Diseño de cribado definitivo aumentado (DCDA), método propuesto por Jones y Nachtsheim (Bradley Jones y J. Nachtsheim, 2013) para la etapa electroquímica donde se estudió cinco factores continuos a tres niveles: densidad de corriente (800, 900 y 1000 A/m²), la temperatura (30, 36 y 42 °C), el pH (7, 9 y 11), la concentración de cloruros (4, 5 y 6 g/L), el tiempo de tratamiento (60, 120 y 180 min) y un factor categórico a dos niveles: Tipo de electrodo (Pt y Ti/Ru-Ir). Como respuesta se midió el contenido de materia orgánica (DQO) persistente en el efluente luego del tratamiento. El diseño experimental utilizado con los factores y sus niveles considerados (normales y codificados) para la etapa electroquímica, se muestra en el cuadro 15.

Cuadro 15. Tabla de Diseño experimental que se aplicó para el estudio de la etapa Electroquímica.

| Prueba (i) | Niveles de Factor | | | | | |
|---------------|--|-----------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|
| | $X_{i,1}$ | $X_{i,2}$ | $X_{i,3}$ | $X_{i,4}$ | $X_{i,6}$ | $X_{i,5}$ |
| | Densidad de corriente (A/m ²) | pH | Concentración de cloruros (g/L) | Temperatura (°C) | Tiempo de tratamiento (min) | Tipo de electrodo |
| 1 | 0(900) | +1(11) | +1(6) | +1(42) | +1(180) | 2(Pt) |
| 2 | 0(900) | -1(7) | -1(4) | -1(30) | -1(60) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 3 | +1(1000) | 0(9) | -1(4) | +1(42) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 4 | -1(800) | 0(9) | +1(6) | -1(30) | -1(60) | 2(Pt) |
| 5 | +1(1000) | -1(7) | 0(5) | -1(30) | +1(180) | 2(Pt) |
| 6 | -1(800) | +1(11) | 0(5) | +1(42) | -1(60) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 7 | +1(1000) | +1(11) | -1(4) | 0(36) | -1(60) | 2(Pt) |
| 8 | -1(800) | +1(11) | +1(6) | 0(36) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 9 | +1(1000) | -1(7) | +1(6) | -1(30) | 0(120) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 10 | -1(800) | +1(11) | -1(4) | +1(42) | 0(120) | 2(Pt) |
| 11 | +1(1000) | -1(7) | +1(6) | +1(42) | -1(60) | 2(Pt) |
| 12 | -1(800) | -1(7) | -1(4) | -1(30) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 13 | 0(900) | 0(9) | 0(5) | 0(36) | 0(120) | 1(Ti/Ru-Ir) |
| 14 | 0(900) | 0(9) | 0(5) | 0(36) | 0(120) | 2(Pt) |

Nota: Cinco factores continuos (m=5) a tres niveles y un factor categórico (c=1) a dos niveles, experimento electroquímico, con factores en sus valores codificados y en su forma normal. CODo: 1450~1470 mg/L. **Fuente.** Elaboración Propia.

- Para la etapa fotoquímica, se consideró el Diseño de Cribado Definitivo de Jones y Nachtsheim (Bradley Jones y J. Nachtsheim, 2011) para 4 factores continuos: Potencia de lámpara (4, 11 y 18 Watt), pH (2, 3 y 4), relación de reactivos Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (11,25, 18,75 y 26,25) y tiempo de tratamiento (60, 120 y 180 min); a tres niveles: -1 (bajo), 0 (medio) y +1 (alto). Estos diseños requieren de 9 pruebas experimentales.

El diseño experimental utilizado con los factores y sus niveles considerados (normales y codificados) para la etapa fotoquímica, se muestra en el cuadro 16.

Cuadro 16. Diseño experimental a aplicar para el estudio de la etapa Fotoquímica.

| Prueba (i) | Niveles de Factor | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|--------------------|
| | $X_{i,1}$ | $X_{i,2}$ | $X_{i,3}$ | $X_{i,4}$ |
| | <i>Relación</i> | <i>Potencia de</i> | <i>pH</i> | <i>tiempo de</i> |
| | <i>reactivos Fenton</i> | <i>lámpara (W)</i> | | <i>tratamiento</i> |
| | $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ | | | <i>(min)</i> |
| 1 | 0(18,75) | +1(18) | -1(2) | -1(60) |
| 2 | 0(18,75) | -1(4) | +1(4) | +1(180) |
| 3 | -1(11,25) | 0(11) | -1(2) | +1(180) |
| 4 | +1(26,25) | 0(11) | +1(4) | -1(60) |
| 5 | -1(11,25) | -1(4) | 0(3) | -1(60) |
| 6 | +1(26,25) | +1(18) | 0(3) | +1(180) |
| 7 | -1(11,25) | +1(18) | +1(4) | 0(120) |
| 8 | +1(26,25) | -1(4) | -1(2) | 0(120) |
| 9 | 0(18,75) | 0(11) | 0(3) | 0(120) |

Nota: Cuatro factores continuos ($m=4$) a tres niveles. Valores de factores en forma normal y codificados. $[Fe^{2+}]_0=400$ ppm

Fuente: Elaboración propia.

En el reactor fotoquímico, el contenido de sal se mantuvo constante en 4 g/L. Como respuesta se midió el contenido de materia orgánica (DQO) en el efluente luego del tratamiento.

Se realizó dos réplicas para la etapa electroquímica y dos réplicas para la etapa fotoquímica.

El análisis de DQO se realizó al agua residual sintética recién preparada y a muestras que fueron tomadas al final de cada tratamiento. Para el análisis de DQO, se utilizó el método 410.4 Revision 2 EPA. Para valores que superan el límite de detección (>900 mg O_2/L), fue necesaria una dilución. Se realizó la digestión (ver Anexo 10) de 2,5 ml de muestra por dos horas a $150^\circ C$.

El contenido de DQO (en mg O₂/L) se analizó en el espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50 a 600 nm (ver Anexo 11).

Se empleó metodología de respuesta de Superficie para describir la relación entre la respuesta del sistema y los factores de entrada, típicamente un modelo matemático cuadrático fue formulado. La combinación del diseño experimental y la formulación del modelo matemático permitieron dar una descripción cuantitativa de la respuesta sobre la región experimental.

Con los datos experimentales obtenidos se procedió a realizar una optimización a través de un tratamiento estadístico empleando Software JMP v11y Design Expert v9.

3.4. HIPOTESIS Y VARIABLES

3.4.1. HIPOTESIS GENERAL

Se conseguirá una reducción de los compuestos orgánicos persistentes del agua residual sintética de la industria Textil Puente Piedra-Lima mediante condiciones óptimas de depuración combinada fotoquímica-electroquímica

3.4.2. HIPOTESIS ESPECÍFICAS

1. La demanda química de oxígeno del agua residual sintética de la industria textil supera el valor máximo admisible de la normativa de agua residual del sistema de alcantarillado.
2. El modelo matemático de regresión lineal multivariable de segundo orden podrá realizar predicciones exactas del proceso de tratamiento del agua residual.
3. Proceso de depuración foto químico- electroquímico optimizado en sus variables permitirá un tratamiento efectivo de agua residual textil.

3.4.3. IDENTIFICACION DE VARIABLES

3.4.3.1. VARIABLE DEPENDIENTE

Concentración de compuestos orgánicos persistentes en el agua residual sintética de la industria textil antes y luego del tratamiento.

3.4.3.2. VARIABLES INDEPENDIENTES

Depuración fotoquímica- electroquímica

3.4.3.3. OPERACIONALIZACION DE VARIABLES

El cuadro 17 muestra la operacionalización de variables que fue empleado en el desarrollo de la tesis.

Cuadro 17. Operacionalización de variables

| VARIABLE | DIMENSIONES | INDICADORES | DEFINICIÓN CONCEPTUAL | UNIDAD DE MEDIDA/RANGO DE MEDICIÓN | METODO DE RECOLECCION DE DATOS | DEFINICIÓN OPERACIONAL |
|---|--|---------------------------|---|--|---|--|
| VARIABLE DEPENDIENTE Concentración de compuestos orgánicos persistentes en el agua residual. | Contenido de DQO antes del tratamiento | Contenido de DQO | La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra en condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia de oxígeno. Debido a sus propiedades químicas únicas, el ion dicromato (Cr ₂ O ₇ ²⁻) es el oxidante especificado en la mayoría de los casos, se reduce al ion crómico (Cr ³⁺) en estas pruebas. Los componentes orgánicos e inorgánicos de una muestra están sujetos a la oxidación, pero en la mayoría de los casos predomina el componente orgánico y es de mayor interés (Rice et al, 2017). | mg O ₂ /L 0-1000 | Método EPA: Method 410.4, Revision 2.0: The Determination of Chemical Oxygen Demand by Semi Automated Colorimetry. | Se midió el DQO a muestras de agua residual sintética empleando el método EPA 410.4, Rev. 2.0 antes y después del tratamiento. Los resultados son expresados en mg O ₂ /L. Para la medición se empleó digestor de muestra Hach que mide temperatura en °C, tiempo de digestión en min y Espectrofotómetro UV-Vis-Varian a longitud de onda de 620 nm. |
| | Contenido de DQO luego del tratamiento | | | | Emplee digestor, Espectrofotómetro UV-Vis | |
| VARIABLE INDEPENDIENTE Depuración electroquímica-fotoquímica | Tratamiento Electroquímico | Parámetros de operación: | Método de oxidación avanzada que tienen por objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables presentes en el agua residual. | | | Al agua residual se aplicó método de oxidación avanzada electroquímico que tiene como indicadores densidad de corriente, pH, concentración de cloruros, temperatura, tipo de electrodo y tiempo de tratamiento. Para la medición de estos indicadores se empleó una fuente de energía Praxek con regulación de amperaje (0-5 amp) y voltaje (0-30 volt), potenciómetro Hanna calibrado con estándares 4, 7 y 10 de pH, balanza analítica Beeco regulado en g, sensor de temperatura Phylve regulado en °C y cronometro regulado en segundos. |
| | | Densidad de corriente | La corriente que pasa a través del área transversal A, perpendicular al flujo de corriente. | A/m ² 800-1000 | Fuente de energía Praxek, 0-32V, 0-5 A, multímetros. | |
| | | pH | Medida del grado de acidez o basicidad de una sustancia o una solución. | -log[H ⁺] 7-11 | Potenciómetro pH-300 Hanna Instruments. | |
| | | Concentración de Cloruros | Masa de sustancia por unidad de volumen | g/L 4-6 | Balanza Analítica Beeco. | |
| | | Temperatura | Nivel térmico de un cuerpo | °C 30-42 | Sensor de temperatura Pt-100. | |
| | | Tipo de electrodo | Conductor en contacto con un medio, al que lleva o del que recibe una corriente eléctrica. | Pt, Ti/Ir-Ru. | - | |
| | | Tiempo de tratamiento | Tiempo al que se somete la muestra a tratamiento | Min 60-180 | Cronómetro | |
| | | Tratamiento Fotoquímico | Método de oxidación avanzada que tienen por objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables presentes en el agua residual. Implica la formación de radicales hidroxilo (°OH) capaces de oxidar compuestos orgánicos persistentes. | mg H ₂ O ₂ /L mg Fe ²⁺ /L 11,25-26,25 | Dosificación en laboratorio en la proporción adecuada. | Al agua residual, se aplicó método de oxidación avanzada Foto Fenton que tiene como indicadores relación de reactivos Fenton, potencia de lámpara, pH y tiempo de tratamiento. Para la medición de estos indicadores se empleó Balanza Beeco regulado en mg, potenciómetro Hanna calibrado con estándares 4, 7 y 10 de pH y cronometro regulado en segundos |
| | | | Proporción en masa de reactivos para el tratamiento foto químico | | | |
| | | | Es la cantidad de energía que consume y se mide en W. | Watts 4-18 | Lámparas UV Phillips, de diferentes potencias. | |
| | | | Medida del grado de acidez o basicidad de una sustancia o una solución. | -log[H ⁺] 2-4 | Potenciómetro pH-300 Hanna Instruments. | |
| | | Tiempo de tratamiento | Tiempo al que se somete la muestra a tratamiento | min 60-180 | Cronómetro. | |

Fuente. Propia.

3.4.4. UNIDAD DE ANALISIS

Los componentes y la composición del agua residual sintética preparada fueron en base a formulaciones reales obtenidas de una empresa Textil de Puente Piedra (ver cuadro 18).

Cuadro 18. Ejemplos de formulaciones reales de empresa textil en Puente Piedra para el proceso de teñido reactivo

| Teñido Reactivo 80 °C – 60 °C | |
|--|---------------|
| Reactivos | Concentración |
| Ejemplo 1: Color Ameixa-II | |
| Ladiquest 2005 Pe | 1,5 g/L |
| Albatex DS (Cibatel DS) | 1 g/L |
| Albaflow CIR (Cibaflow CIR) | 1 g/L |
| Cibacron Amarillo S3R | 1,7 % |
| Bezaktiv Rojo S3B 150% | 1,98 % |
| Cibacron Azul FN-R (Cibacron Azul C-R) | 1,636 % |
| Sal textil refinada colombiana | 40 g/L |
| Ejemplo 2: Color WineTawny Port | |
| Ladiquest 2005 Pe | 2 g/L |
| Albatex DS (Cibatel DS) | 1 g/L |
| Albaflow CIR (Cibaflow CIR) | 1 g/L |
| Cibacron Amarillo S3R | 1,49 % |
| CibacronRubi S3B | 3,88 % |
| Cibacron Azul FN-R (Cibacron Azul C-R) | 0,7 % |
| Sal textil refinada colombiana | 45 g/L |

Fuente. Empresa textil Puente Piedra.

Para preparar el agua residual textil sintética se consideró una relación baño a peso de tela de 10:1, por ejemplo, por cada kilogramo de baño se emplea 0,1 kilogramo de tela. Si el % de colorante respecto a peso tela es de 2,5%, entonces la cantidad de colorante a utilizar es de 2,5 g/ L.

Se empleo una mezcla tricromatica de colorantes reactivos: Azul (Sunzol Turquoise Blue G 266 %), Rubí (Sunfix Rubi S3B) y Amarillo (Sunfix Yellow SS). El Proveedor de los Colorantes fue la Empresa Quimtía S. A.

En la práctica se asumió que el 70% de colorante es retenido por la fibra y un 30% de colorante es perdido como contaminante en el agua residual.

Los componentes y sus cantidades utilizados en la preparación del agua residual textil sintética se muestran en el cuadro 19.

Cuadro 19. Composición del agua residual textil sintético

| Componente | Cantidad |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Sunsol Turquoise Blue G 266 % | $1,75 \times 0,3 = 0,525$ g/L |
| Sunfix Rubi S3B | $0,5 \times 0,3 = 0,15$ g/L |
| Sunfix Yellow SS | $0,25 \times 0,3 = 0,075$ g/L |
| Soquitquest CMF | 1 g/L |
| Dispersoquit | 1 g/L |
| Cromagen | 1 g/L |
| Suavizante | 3 mL/L |
| Sal textil | Ver Nota |

Notas:

- La sal textil fue de 4 g/L para todas las pruebas foto Fenton y cantidad variable (4, 5 ó 6 g/L) de acuerdo al diseño experimental (ver cuadro 15) para las pruebas electroquímicas.
- Para los colorantes, se multiplican por 0,3 ya que se considera que el 30% del colorante no es fijado y es perdido como contaminante en el agua residual.

En el Anexo 8 se muestra los colorantes, auxiliares y sal textil empleados en la preparación del agua residual textil. El agua residual sintética recién preparada es de un color azul oscuro intenso (ver Anexo 9).

Para las pruebas experimentales fotoquímicas y electroquímicas, el pH del agua residual se regulo con NaOH 1M y H₂SO₄ 0,5M, de acuerdo a la prueba a realizar (ver cuadros 15 y 16 de Diseños Experimentales).

Como unidad de análisis, se consideró 1,25 L (volumen del reactor) del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra – Lima, de acuerdo al cuadro 19.

3.4.5. POBLACION DE ESTUDIO

Como población de estudio, para cada prueba se consideró 1,25 L (volumen del reactor) del agua residual sintética de la industria textil Puente Piedra – Lima, de acuerdo al cuadro 19, preparado en laboratorio.

3.4.6. MUESTRA

El tamaño de muestra para análisis fue de 2,5 ml de agua residual sintética tratada para cada prueba experimental a la cual se realizó la determinación de DQO. El número de muestras que se analizó, está definido por los diseños experimentales y considerando que se realizó 2 réplicas para cada diseño experimental fue de:

Etapa electroquímica= $14 \times 3 = 42$

Etapa Fotoquímica = $9 \times 3 = 27$

En total se tomó 69 muestras de 2,5 ml de agua tratada para su respectivo análisis.

3.4.7. SELECCIÓN DE LA MUESTRA

Luego del asentamiento de lodos para cada prueba del tratamiento fotoquímico el agua residual sintética tratada en general tiene una composición homogénea uniforme, se tomó muestras de la parte superior del reactor. Para cada prueba del tratamiento electroquímico, luego de retirar la espuma formada en la parte superior, se tomó muestras de la parte media del reactor.

3.5. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

La unidad experimental estuvo ubicada en el Laboratorio de Investigación de la Facultad de ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

El plan de recolección de datos empleado fue el siguiente:

1. El agua residual sintética recién preparada fue analizada para determinar sus características fisicoquímicas. Los parámetros que se determinaron fueron: pH, DQO (demanda química de oxígeno), DBO₅ (demanda Bioquímica de oxígeno), sólidos suspendidos totales, color y conductividad.
2. Se aplicó diseños experimentales de Jones y Nachtsheim dados en los cuadros 15 y 16 para cada etapa de tratamiento.
3. La variable respuesta medida fue la demanda química de oxígeno (DQO) luego de cada prueba. Se utilizó el método EPA 410.4, revisión 2.
4. La muestra fue el agua residual sintética tratada en cada prueba. Se utilizó 2,5 ml para cada análisis.
5. Se obtuvo una matriz de datos para cada tipo de tratamiento que fue utilizado para el análisis estadístico de datos.

3.6. ANALISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS

Una vez colectados los datos, se procedió a realizar el análisis estadístico empleando software JMP v11 y Design Expert v9 para construir los modelos matemáticos de cada proceso de tratamiento.

El análisis estadístico que se realizó se dividió en 4 etapas:

1. Test de significancia de modelo de regresión global
Análisis coeficiente de regresión y coeficiente de regresión ajustado.
Análisis de tabla ANOVA del modelo.
2. Pruebas de coeficientes de regresión individuales
Análisis de tabla ANOVA
3. Chequeo de adecuacidad del modelo
Análisis Gráfico de residuales vs valores ajustados
Análisis gráfico del histograma de residuales
Análisis gráfico de Probabilidad normal de residuales
4. Optimización de variables de proceso
Con los modelos matemáticos obtenidos y empleo de la herramienta perfilador para optimización del software estadístico.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. PRESENTACION DE RESULTADOS

Se procedió a realizar la curva de calibración (Método 410.4, Revision 2. EPA) para la toma de datos de DQO, para ello se empleó como patrón el Biftalato de Potasio a concentraciones de DQO en ppm dados en el cuadro 20.

Cuadro 20. Concentraciones de Biftalato como DQO en ppm empleados para determinar la curva de calibración.

| Patrón | Concentración (mg O ₂ /L) DQO |
|--------|---|
| 1 | 0 |
| 2 | 150 |
| 3 | 300 |
| 4 | 450 |
| 5 | 600 |
| 6 | 800 |
| 7 | 1000 |

Fuente: Elaboración propia

Resultados de la curva de calibración se muestran en la figura 41.

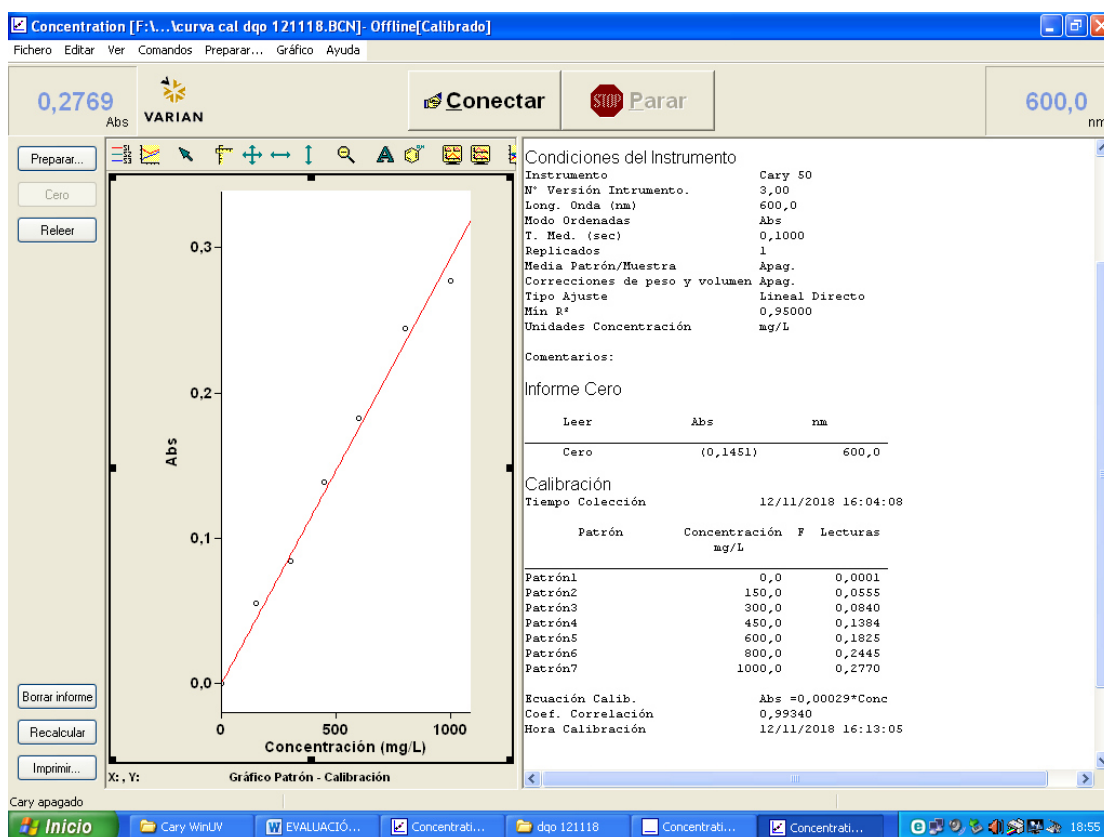


Figura 41. Resultados de la curva de calibración de DQO obtenido en el Espectrofotómetro Varian.

La ecuación de cálculo con un coeficiente de correlación lineal de 0,9934 es:

$$\text{Conc (como DQO en mg O}_2\text{/L)} = \text{Abs} / 0,00029$$

Donde:

Abs, representa el valor de absorbancia medida a la muestra.

Conc, es el valor de DQO que corresponde a la muestra

El agua residual sintética preparada fue analizada para determinar sus características fisicoquímicas. Los parámetros determinados fueron: pH, DQO (demanda química de oxígeno, Method 410.4, Revision 2, EPA), DBO₅ (demanda Bioquímica de oxígeno, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 5210 B, 23rd Ed.2017.Biochemical Oxygen Demand. 5-Day BOD Test), color (SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 2120 C, 23rd Ed.2017. Color), SST

(Sólidos suspendidos, SMEWW-APHA-AWWA-WEF PART 2540 D, 23 rd Ed. 2017. Total suspended solids dried at 103 - 105 °C) y conductividad.

Los resultados se muestran en el Cuadro 21.

Cuadro 21. Características Fisicoquímicas agua residual textil

| Parámetro | Valor |
|------------------|-------------|
| DQO | 1458,5 mg/L |
| DBO ₅ | 77 mg/L |
| pH | 11,46 |
| Color | 6500 UC |
| SST | 92,1 mg/L |
| Conductividad | 11,3 mS/cm |

Fuente. Elaboración propia

Se procedió a realizar la colección de datos de acuerdo a los diseños experimentales de cribado definitivo de Jones y Nachtsheim, donde se manipulo variables de proceso también llamados factores de acuerdo a una estrategia bien definida llamada diseño experimental.

Pruebas experimentales realizadas en el módulo de reactores electroquímicos, de acuerdo al diseño experimental dado en el cuadro 15, permitió obtener los siguientes resultados:

Cuadro 22. Resultados de pruebas experimentales en el módulo de Reactores Electroquímicos

| Prueba (i) | Niveles de Factor | | | | | | Respuesta | | |
|---------------|---|-----------------|---|-------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|--|--|
| | $X_{i,1}$ Densidad de corriente (A/m ²) | $X_{i,2}$ pH | $X_{i,3}$ Concentración de cloruros (g/L) | $X_{i,4}$ Temperatura (°C) | $X_{i,6}$ Tiempo de tratamiento (min) | $X_{i,5}$ Tipo de electrodo | DQO (mg O ₂ /L) | DQO (mg O ₂ /L) 1ra replica | DQO (mg O ₂ /L) 2da replica |
| 1 | 0(900) | +1(11) | +1(6) | +1(42) | +1(180) | 2(Pt) | 821,6 | 850,6 | 875,6 |
| 2 | 0(900) | -1(7) | -1(4) | -1(30) | -1(60) | 1(Ti/Ru-Ir) | 327,6 | 320,6 | 335,6 |
| 3 | +1(1000) | 0(9) | -1(4) | +1(42) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) | 217,6 | 225,6 | 241,6 |
| 4 | -1(800) | 0(9) | +1(6) | -1(30) | -1(60) | 2(Pt) | 685,6 | 645,6 | 683,6 |
| 5 | +1(1000) | -1(7) | 0(5) | -1(30) | +1(180) | 2(Pt) | 431,6 | 485,6 | 441,6 |
| 6 | -1(800) | +1(11) | 0(5) | +1(42) | -1(60) | 1(Ti/Ru-Ir) | 1040,6 | 1029,6 | 1038,6 |
| 7 | +1(1000) | +1(11) | -1(4) | 0(36) | -1(60) | 2(Pt) | 285,6 | 292,6 | 301,6 |
| 8 | -1(800) | -1(7) | +1(6) | 0(36) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) | 774,6 | 761,6 | 785,6 |
| 9 | +1(1000) | +1(11) | +1(6) | -1(30) | 0(120) | 1(Ti/Ru-Ir) | 670,6 | 697,6 | 639,6 |
| 10 | -1(800) | -1(7) | -1(4) | +1(42) | 0(120) | 2(Pt) | 252,6 | 267,6 | 257,6 |
| 11 | -1(800) | +1(11) | -1(4) | -1(30) | +1(180) | 1(Ti/Ru-Ir) | 538,6 | 549,6 | 527,6 |
| 12 | +1(1000) | -1(7) | +1(6) | +1(42) | -1(60) | 2(Pt) | 787,6 | 762,6 | 757,6 |
| 13 | 0(900) | 0(9) | 0(5) | 0(36) | 0(120) | 1(Ti/Ru-Ir) | 745,6 | 739,6 | 725,6 |
| 14 | 0(900) | 0(9) | 0(5) | 0(36) | 0(120) | 2(Pt) | 735,6 | 753,6 | 761,6 |

Nota: Tabla de Diseño experimental para 5 factores continuos (m=5) a tres niveles y 1 factor categórico (c=1) a dos niveles, experimento electroquímico, con factores en sus valores codificados y en su forma normal. DQOo: 1450~1470 mg/L

Fuente: Elaboración Propia

Se realizaron pruebas experimentales en el módulo de reactores fotoquímicos, de acuerdo al diseño experimental dado en el cuadro 16 obteniéndose los siguientes resultados:

Cuadro 23. Resultados de pruebas experimentales en el módulo de Reactores Fotoquímicos

| Prueba | Niveles de Factor | | | | Respuesta | | |
|--------|--|-------------|-----------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (i) | $X_{i,1}$ | $X_{i,2}$ | $X_{i,3}$ | $X_{i,4}$ | DQO | DQO | DQO |
| | Relación | Potencia de | pH | tiempo de | (mg | (mg | (mg |
| | reactivos Fenton | lámpara (W) | | tratamiento | O ₂ /L) | O ₂ /L) | O ₂ /L) |
| | [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] | | | (min) | | 1ra | 2da |
| | | | | | | Replica | Replica |
| 1 | 0(18,75) | +1(18) | -1(2) | -1(60) | 661,6 | 683,6 | 687,6 |
| 2 | 0(18,75) | -1(4) | +1(4) | +1(180) | 193,6 | 198,6 | 210,6 |
| 3 | -1(11,25) | 0(11) | -1(2) | +1(180) | 327,6 | 332,6 | 335,6 |
| 4 | +1(26,25) | 0(11) | +1(4) | -1(60) | 345,6 | 340,6 | 352,6 |
| 5 | -1(11,25) | -1(4) | 0(3) | -1(60) | 845,6 | 860,6 | 852,6 |
| 6 | +1(26,25) | +1(18) | 0(3) | +1(180) | 169,6 | 156,6 | 161,6 |
| 7 | -1(11,25) | +1(18) | +1(4) | 0(120) | 915,6 | 895,6 | 902,6 |
| 8 | +1(26,25) | -1(4) | -1(2) | 0(120) | 297,6 | 320,6 | 304,6 |
| 9 | 0(18,75) | 0(11) | 0(3) | 0(120) | 635,6 | 631,6 | 642,6 |

Nota: Diseño experimental para 4 factores continuos (m=4) a tres niveles con factores en sus valores codificados y en su forma normal. [Fe²⁺]=400 ppm

Fuente: Elaboración propia.

4.2. DISCUSION DE RESULTADOS

Una vez colectado los datos, se procedió a realizar el análisis estadístico empleando software JMP v11 y Design Expert v9, para obtener los modelos matemáticos y encontrar el conjunto de regresores apropiados. Este proceso se conoce como selección de variables.

El análisis estadístico realizado se dividió en 4 etapas:

1. Test de significancia de regresión global
2. Pruebas de coeficientes de regresión individuales
3. Chequeo de adecuacidad del modelo
4. Optimización de variables de proceso

4.2.1. RESULTADOS Y ANÁLISIS ETAPA ELECTROQUÍMICA

Se realizó análisis estadístico a los datos del cuadro 22 correspondiente a la etapa Electroquímica empleando software JMP v11 y DesignExpert v9.

4.2.1.1. RESULTADOS ANALISIS ESTADISTICO EMPLEANDO SOFTWARE JMP V11

4.2.1.1.1. TEST DE SIGNIFICANCIA DE REGRESIÓN GLOBAL

Para evaluar el test de significancia global se utilizó dos indicadores: 1) Se analizó el valor de R^2 y R_{adj}^2 y 2) Se analizó si existe una relación lineal entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras.

Del cuadro 24 Resumen del ajuste, se puede concluir que el modelo es adecuado para describir la relación entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras ya que el coeficiente de determinación $R^2=0,98984$ y el $R_{adj}^2=0,98611$ tienen valores próximos y muy cercanos a la unidad, significando que el modelo para la respuesta evaluada, a un nivel de confianza del 95%, puede explicar el 98,6 % del proceso electroquímico.

Cuadro 24. Resumen del ajuste proceso Electroquímico

| | |
|---------------------------------|----------|
| R cuadrado | 0,989841 |
| R cuadrado ajustado | 0,986116 |
| Raíz del error cuadrático medio | 28,7386 |
| Media Respuesta | 596,9333 |
| Observaciones (o suma de pesos) | 42 |

Fuente. JMP v11

Los resultados del resumen de ajuste son reforzados en la figura 42 de valores de respuesta observados frente a los previstos para la variable respuesta DQO. Se puede apreciar que los intervalos de ajuste (líneas rojas a trazos) son muy estrechos, indicando buena relación entre el fenómeno observado frente al previsto.

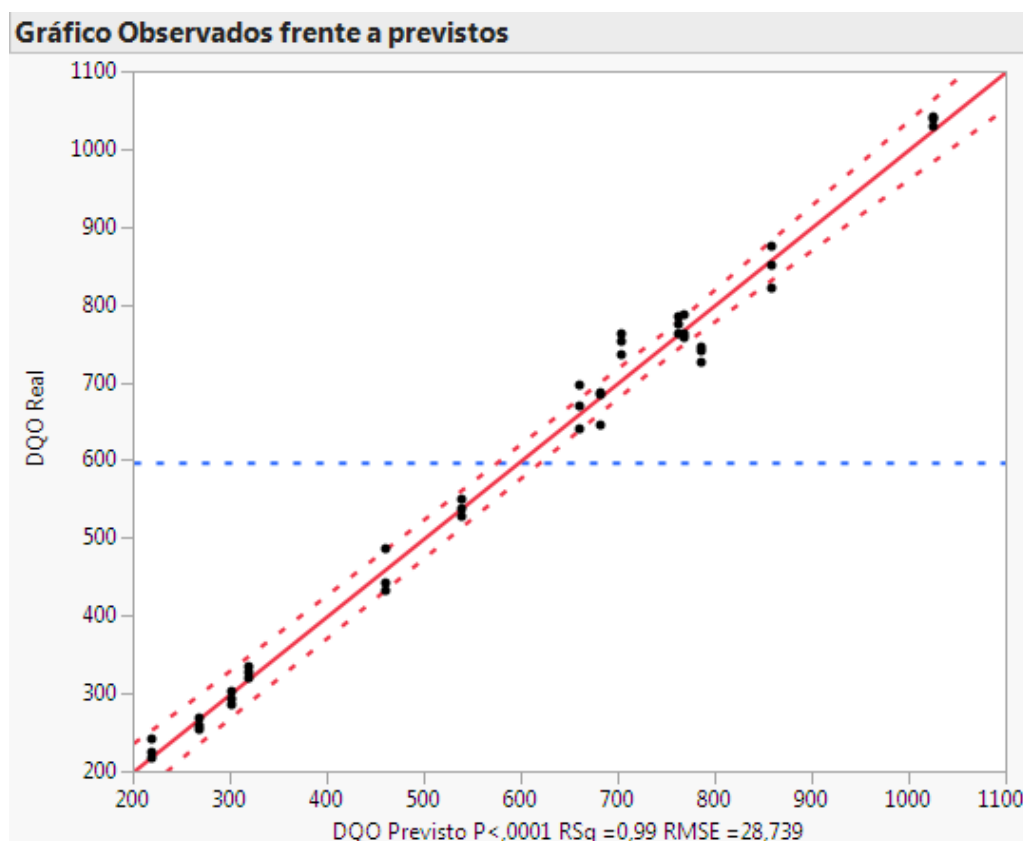


Figura 42. Salida Gráfico de Observados frente a previstos para la variable respuesta DQO. Fuente. JMP v11.

4.2.1.1.2. ANALISIS DE VARIANZA

El cuadro 25 muestra el análisis de varianza para el modelo. En general valores grandes de **F** y valores pequeños de **p** ($<0,0001$) indican que el modelo es significativo para describir el proceso. De los resultados, se tiene un valor de **F**=265,736 y un valor de **p** $<0,0001$, concluyendo que el modelo es significativo en describir la respuesta.

Cuadro 25. Análisis de varianza proceso Electroquímico

| Fuente | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Media de los cuadrados | Razón F |
|----------|--------------------|-------------------|------------------------|------------------|
| Modelo | 11 | 2 414 210,1 | 219 474 | 265,7365 |
| Error | 30 | 24 777,2 | 826 | Prob>F |
| C. Total | 41 | 2 438 987,3 | | $<0,0001$ |

Fuente. JMP v11

En el cuadro 26 de estimaciones de parámetros, en la columna de **Estimación**, podemos observar que existe una relación entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras, ya que el valor de estimación de los coeficientes de las variables regresoras es diferente de cero. En la columna **Prob>|t|**, se muestra el valor de **p** para los coeficientes de regresión individuales. A excepción de la interacción **Densidad corriente*pH**, que tiene un valor de **p** igual a 0,4406 y puede ser descartado del modelo y **Tiempo trat*Electrodo** que tiene un valor de **p** de 0,0245, el resto de términos tiene valores <0,0001, indicando que son significativos e importantes para ser utilizados en el modelo de ajuste.

Cuadro 26. Estimación de parámetros etapa Electroquímica

| Término | Estimación | Error estándar | Razón t | Prob> t | Hipótesis nula: Ho |
|----------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|--------------------|---------------------------|
| Constante del Modelo | 744,95897 | 9,896672 | 75,27 | <0,0001 | Rechazado |
| Densidad corriente (800,1000) | -78,4 | 5,333658 | -14,70 | <0,0001 | Rechazado |
| pH (7,11) | 72,066667 | 5,333658 | 13,51 | <0,0001 | Rechazado |
| Conc cloruros (4,6) | 216,86667 | 5,333658 | 40,66 | <0,0001 | Rechazado |
| Temperatura (30,42) | 56,466667 | 5,333658 | 10,59 | <0,0001 | Rechazado |
| Tiempo trat (60,180) | -33,8 | 5,333658 | -6,34 | <0,0001 | Rechazado |
| Electrodo (Ti/Ru-Ir) | 41,333333 | 4,789767 | 8,63 | <0,0001 | Rechazado |
| Densidad corrientexpH | 7,9350427 | 10,15194 | 0,78 | 0,4406 | Aceptado |
| Conc cloruros x Conc cloruros | -214,5265 | 13,00924 | -16,49 | <0,0001 | Rechazado |
| Conc cloruros x Temperatura | 95,164103 | 8,970675 | 10,61 | <0,0001 | Rechazado |
| pH x Electrodo (Ti/Ru-Ir) | 21,335043 | 7,408374 | 2,88 | 0,0073 | Rechazado |
| Tiempo trat*Electrodo (Ti/Ru-Ir) | 15,117949 | 6,38482 | 2,37 | 0,0245 | Rechazado |

Fuente. JMP v11.

En el cuadro 27 de Prueba de los efectos, considerando la columna de *Suma de cuadrados*, puede calcularse el porcentaje de contribución de cada factor en el modelo, empleando las siguientes ecuaciones (Shokrollahi, Sharifnia, 2018):

$$PC_i = \frac{SS_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100$$

$$PC_{ii} = \frac{SS_{ii}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100$$

$$PC_{ij} = \frac{SS_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (41)$$

Donde, PC_i , PC_{ii} y P_{ij} son contribuciones de porcentaje de primer orden, cuadrática y factores con interacción respectivamente a la respuesta.

Cuadro 27. Pruebas de los efectos

| Fuente | N parámetros | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Razón F | Prob> F |
|----------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|------------|------------|
| Densidad corriente (800,1000) | 1 | 1 | 178 448,5 | 216,0637 | <0,001 |
| pH (7,11) | 1 | 1 | 150 782,1 | 182,5654 | <0,001 |
| Conc cloruros (4,6) | 1 | 1 | 1 365 420,5 | 1 | <0,001 |
| | | | | 653,237 | |
| Temperatura (30,42) | 1 | 1 | 92 568,9 | 112,0815 | <0,001 |
| Tiempo trat(60,180) | 1 | 1 | 33 167,6 | 40,1590 | <0,001 |
| Electrodo | 1 | 1 | 61 504,0 | 74,4684 | <0,001 |
| Densidad corriente*pH | 1 | 1 | 504,6 | 0,6109 | 0,4406 |
| Conc cloruros*Conc cloruros | 1 | 1 | 224 589,3 | 271,9305 | <0,001 |
| Conc cloruros*Temperatura | 1 | 1 | 92 945,3 | 112,5372 | <0,001 |
| pH*Electrodo | 1 | 1 | 6 849,7 | 8,2936 | 0,0073 |
| Tiempo trat*Electrodo | 1 | 1 | 4 630,4 | 5,6065 | 0,0245 |

Fuente. JMP v11

Con los datos de la columna suma de cuadrados del cuadro 27, en la figura 43 se muestra resultados de la contribución de porcentaje de cada factor a la respuesta. Se puede observar que los porcentajes de contribución en orden de importancia para explicar el proceso electroquímico son:

Efectos de primer orden:

Concentración de cloruros con 61,76 %

Densidad de corriente con 8,07 %

pH con 6,82 %

Temperatura con 4,19 %

Para interacción de dos factores:

Concentración cloruros*Temp con 4,20 %

Para efectos cuadráticos:

Concentración cloruros*concentración cloruros con 10,16 %

| ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO | | | |
|-------------------------|-----------|-------------------------|---------------|
| | sum cuad | Término Modelo | % importancia |
| | 178448,5 | Densidad corriente | 8,07 |
| | 150782,1 | pH | 6,82 |
| | 1365420,5 | Conc cloruros | 61,76 |
| | 92568,9 | Temperatura | 4,19 |
| | 33167,6 | Tiempo trat | 1,50 |
| | 61504 | Electrodo | 2,78 |
| | 224589,3 | con clo x con clo | 10,16 |
| | 92945,3 | con clo x Temp | 4,20 |
| | 6849,7 | pH x Electrodo | 0,31 |
| | 4630,4 | Tiempo trat x Electrodo | 0,21 |
| Sumatoria Total | 2210906,3 | | |

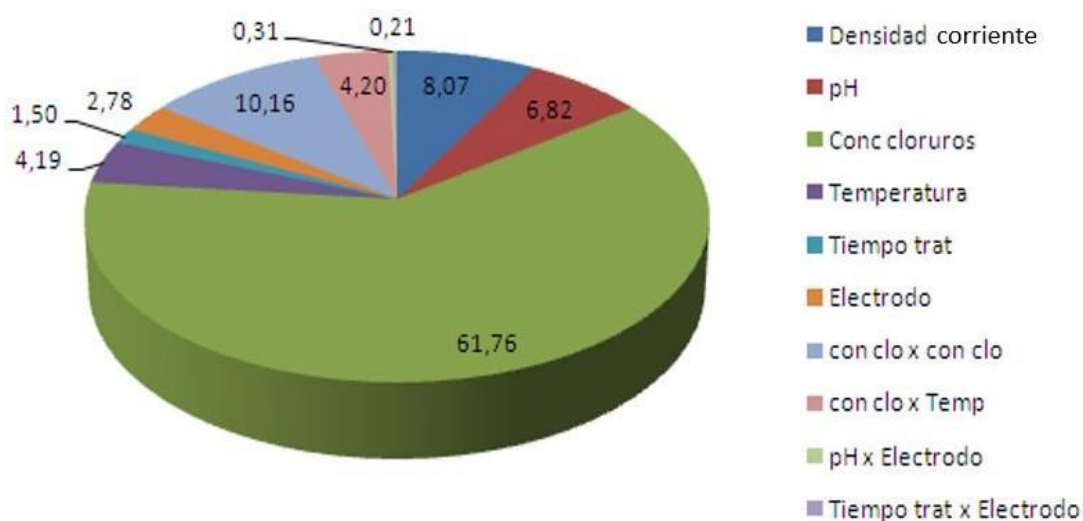


Figura 43. Contribuciones de porcentaje de parámetros efectivos para el proceso electroquímico. Fuente. Excel 2016 con datos de trabajo experimental.

4.2.1.1.3. EXPRESION DEL MODELO DE PREDICCION

En la figura 44 se muestra la expresión de predicción para el DQO determinada empleando el software JMP v11.

Variables de proceso importantes a tomar en cuenta en el modelo son: la Densidad de corriente, el pH, la concentración de cloruros, el tiempo de tratamiento; las interacciones: concentración de cloruros-temperatura, densidad de corriente-pH y el término cuadrático: concentración de cloruros-concentración de cloruros.

Expresión de predicción

$$\begin{aligned}
& 744,958974358974 \\
& + -78,4 * \left[\frac{(\text{Densidad corriente} - 900)}{100} \right] \\
& + 72,0666666666667 * \left[\frac{(\text{pH} - 9)}{2} \right] \\
& + 216,866666666667 * (\text{Conc cloruros} - 5) \\
& + 56,4666666666667 * \left[\frac{(\text{Temperatura} - 36)}{6} \right] \\
& + -33,8 * \left[\frac{(\text{Tiempo trat} - 120)}{60} \right] \\
& + \text{Match}(\text{Electrodo}) \begin{cases} \text{"Ti/Ru-Ir"} \Rightarrow 41,3333333333333 \\ \text{"Pt"} \Rightarrow -41,3333333333333 \\ \text{else} \Rightarrow . \end{cases} \\
& + \left[\frac{(\text{Densidad corriente} - 900)}{100} \right] * \left[\left[\frac{(\text{pH} - 9)}{2} \right] * 7,9350427350427 \right] \\
& + (\text{Conc cloruros} - 5) * \left[(\text{Conc cloruros} - 5) * -214,5264957265 \right] \\
& + (\text{Conc cloruros} - 5) * \left[\left[\frac{(\text{Temperatura} - 36)}{6} \right] * 95,1641025641025 \right] \\
& + \left[\frac{(\text{pH} - 9)}{2} \right] * \text{Match}(\text{Electrodo}) \begin{cases} \text{"Ti/Ru-Ir"} \Rightarrow 21,3350427350427 \\ \text{"Pt"} \Rightarrow -21,335042735043 \\ \text{else} \Rightarrow . \end{cases} \\
& + \left[\frac{(\text{Tiempo trat} - 120)}{60} \right] * \text{Match}(\text{Electrodo}) \begin{cases} \text{"Ti/Ru-Ir"} \Rightarrow 15,1179487179487 \\ \text{"Pt"} \Rightarrow -15,117948717949 \\ \text{else} \Rightarrow . \end{cases}
\end{aligned}$$

Figura 44. Salida Expresión de Predicción para la Etapa Electroquímica.

Fuente. JMP v11

4.2.1.1.4. CHEQUEO DE ADECUACIDAD DEL MODELO ELECTROQUIMICO

Las mayores asunciones que se realizan en el análisis de regresión son:

1. Los errores están normalmente distribuidos.
2. Los errores no están correlacionados.
3. El término de error ϵ , tiene media cero.
4. El término de error tiene una varianza constante σ^2
5. La relación entre la respuesta y y los regresores es lineal, como mínimo aproximadamente.

Tomados juntos las asunciones 1 y 2, implica que los errores son variables aleatorias independientes. La asunción 1 es requerida para la prueba de hipótesis y estimación de los intervalos. Se debe considerar siempre la validez de estas asunciones al conducir el análisis al momento de examinar la adecuacidad del modelo.

Se tienen varios métodos útiles para diagnosticar las violaciones a las asunciones de regresión básicas. Estos métodos de diagnóstico están primeramente basados en el estudio de los residuales del modelo.

Para el chequeo de adecuacidad del modelo se realizó el análisis de residuales para el conjunto de datos. Un gráfico de residuales es un camino efectivo para investigar que tan bien un modelo de regresión ajusta los datos. Un residual puede ser visto como una desviación entre los datos y el ajuste y es también una medida de la variabilidad en la variable respuesta no explicada por el modelo de regresión. Entonces cualquiera de las asunciones sobre los errores debe mostrarse en los residuales. El análisis de los residuales es un camino efectivo para descubrir varios tipos de inadecuacidad del modelo.

Gráficos de residuales también son útiles para detectar potenciales outliers, esto es puntos dato que tienen varianza grande, residuales grandes pueden

indicar que la varianza no es constante o la relación verdadera entre y y los regresores no es lineal.

En las figuras 45 y 46 se observan gráficos de residuales. La figura 45 muestra el gráfico de residuales de DQO frente a previstos de DQO, teniendo un comportamiento normal, es decir, aleatoriamente distribuidos y sin presencia de outliers (puntos extraños con valores de DQO residuales muy elevados que afectarían la capacidad predictora del modelo).

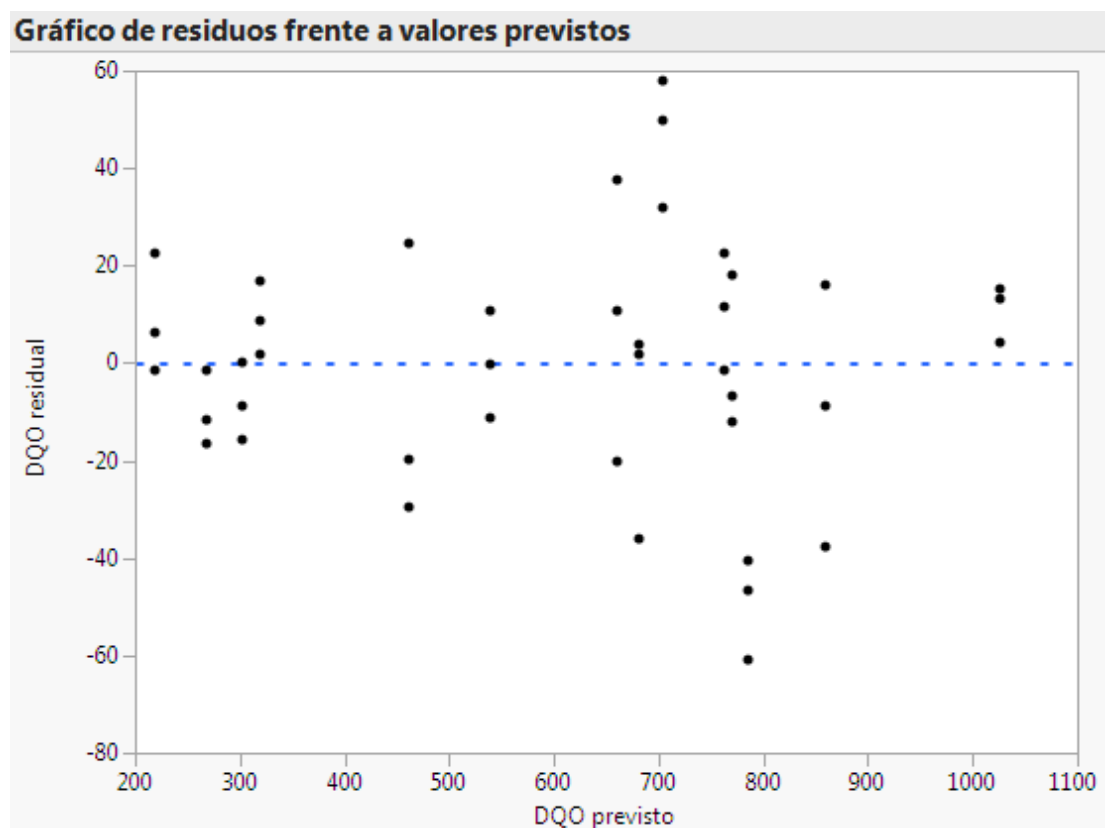


Figura 45. Salida Gráfico de residuos vs previstos. Fuente. JMP v11

La figura 46 se muestra valores de residuales vs N_{ro} de experimento y también muestra un comportamiento aleatorio en su estructura.

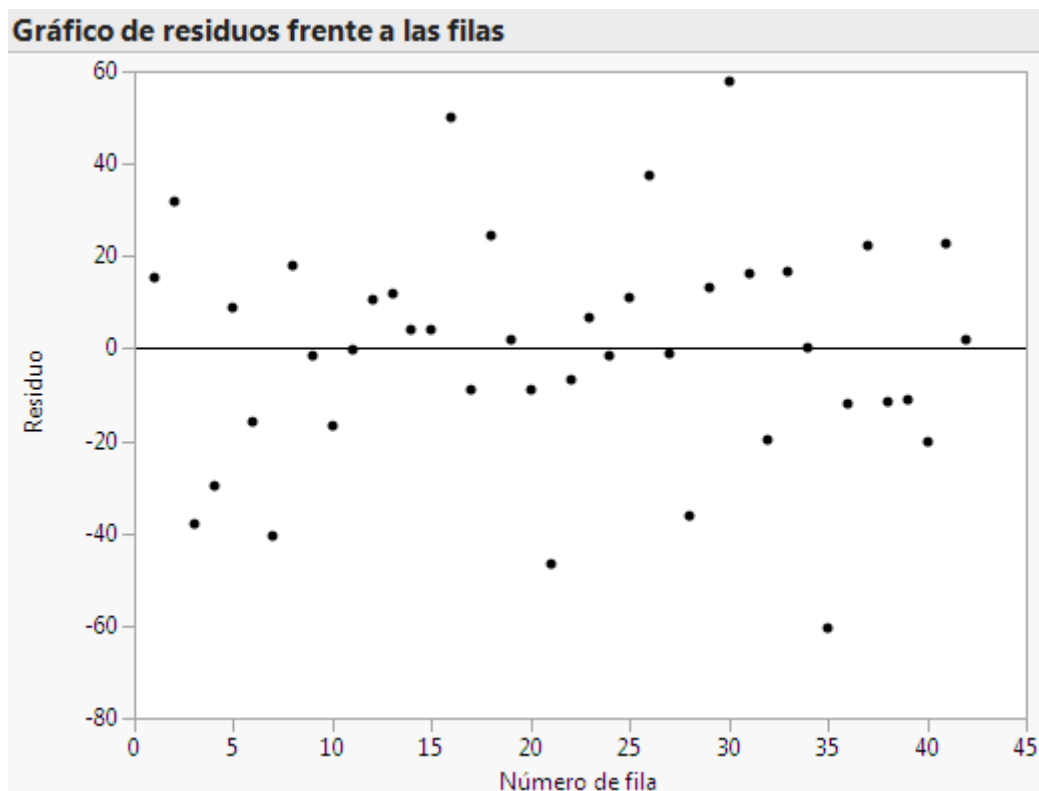


Figura 46. Salida Gráfico de residuos vs N_{ro} de experimento. Fuente. JMP v11.

4.2.1.1.5. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO ELECTROQUÍMICO EMPLEANDO JMP 11

El perfilador de predicción es la herramienta que tiene el software JMP para realizar la optimización del proceso.

Se va a considerar como tratamientos óptimos aquellos en las cuales se consiguen reducciones de DQO próximas a 220 mg O₂/L, ya que como se puede ver en el cuadro 23, el valor mínimo que se puede conseguir con este método es de 217 mg/L.

De la figura 47, condiciones óptimas de tratamiento Electroquímico del agua residual dado por JMP v11 para las variables son:

- Concentración de cloruros= 4 g/L
- Densidad de Corriente = 800 A/m²
- Temperatura = 42 °C

- pH=7
- Tiempo de tratamiento 180 minutos
- Tipo de electrodo: Pt
- DQO después de tratamiento=220,2 mg O₂/L
- Deseabilidad=0,96

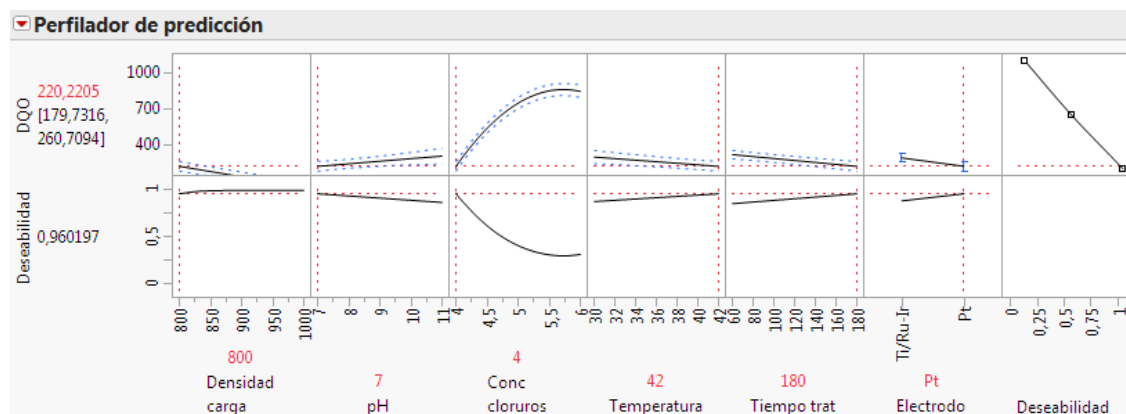


Figura 47. Salida Perfilador de Predicción para concentración de cloruros=4 g/L, Densidad de corriente=800 A/m², temperatura= 42 °C, pH=7, tiempo de tratamiento=180 min y electrodo de Platino. Fuente. JMP v11.

4.2.1.2. RESULTADOS ANALISIS ESTADISTICO EMPLEANDO SOFTWARE DESIGN EXPERT v9

Datos obtenidos experimentalmente en el módulo Electroquímico ha sido modelado empleando la opción Definitive Screen en la versión 9 del Software Design Expert.

4.2.1.2.1. TEST DE SIGNIFICANCIA DE REGRESIÓN GLOBAL

Para el análisis estadístico se empleo el método de análisis paso a paso obteniéndose los siguientes resultados:

En el cuadro 28, el valor **F** del modelo obtenido por el software es 281,71 con un valor de $p < 0,0001$, lo cual indica que el modelo es significativo para explicar el proceso.

Cuadro 28. Análisis ANOVA modelo cuadrático (suma parcial de cuadrados-Tipo III)

| Fuente | Suma de cuadrados | df | Media de los cuadrados | Valor F | Valor-p Prob>F | |
|----------------|-------------------|----|------------------------|---------|----------------|--------------|
| Bloque | 188,90 | 2 | 94,45 | | | |
| Modelo | 2,414E+006 | 10 | 2,414E+005 | 281,71 | <0,0001 | Significante |
| A-DenCorriente | 1,784E+005 | 1 | 1,748E+005 | 208,25 | <0,0001 | |
| B-pH | 1,508E+005 | 1 | 1,508E+005 | 175,97 | <0,0001 | |
| C-ConcClor | 1,365E+006 | 1 | 1,365E+006 | 1 | <0,0001 | |
| | | | | 593,47 | | |
| D-Temp | 92 568,90 | 1 | 92 568,90 | 108,03 | <0,0001 | |
| E-TiempoTra | 33 167,61 | 1 | 33 167,61 | 38,71 | <0,0001 | |
| F-Electrodo | 61 504,00 | 1 | 61 504,00 | 71,78 | <0,0001 | |
| BD | 7 404,80 | 1 | 7 404,80 | 8,64 | 0,0064 | |
| CD | 1,628E+005 | 1 | 1,628E+005 | 189,95 | <0,0001 | |
| A ² | 2 757,72 | 1 | 2 757,72 | 3,22 | 0,0833 | |
| C ² | 3,437E+005 | 1 | 3,437E+005 | 401,14 | <0,0001 | |
| Residual | 24 849,66 | 29 | 856,88 | | | |
| Cor Total | 2,439E+006 | 41 | | | | |

Fuente: Design Expert v9

En el cuadro 29 se observa que el valor de $R^2=0,9898$ está en razonable concordancia con el valor de $R_{Adj}^2=0,9883$, teniendo una diferencia menor a 0,2, esto implica que este indicador de ajuste global del modelo es adecuado, esto es, el modelo explica el 98 % del proceso. El valor de “Adeq Precision” mide la razón de señal a ruido. Una razón mayor a 4 es deseable. Se observa que se tiene un valor de razón de 50,172 lo que indica una señal adecuada. Luego del análisis se concluye que el modelo puede ser utilizado para propósitos de modelamiento en el espacio de diseño.

Cuadro 29. R^2 y R_{adj}^2 proceso Electroquímico

| | | | |
|------------------|-----------|-----------------------|--------|
| Std. Dev. | 29,27 | R-Squared | 0,9898 |
| Mean | 596,93 | Adj R-Squared | 0,9883 |
| C. V. % | 4,90 | Pred R-Square | 0,9808 |
| PRESS | 47 313,83 | Adeq Precision | 50,172 |

Fuente: Design Expert v9

El valor “Prob>F” o valor **p** menor que 0,1 indica que el término del modelo es significativo. En el cuadro 30, son considerados significativos términos con valores <0,1 y son: la densidad de corriente, el pH, la concentración de cloruros, la temperatura, el tiempo de tratamiento, el tipo de electrodo; las interacciones: pH-Temperatura, concentración de cloruros-temperatura y los términos cuadráticos: concentración de cloruros-concentración de cloruros y densidad de corriente-densidad de corriente.

**Cuadro 30. Términos a considerar para la ecuación de modelamiento
proceso Electroquímico con DesignExpert v9**

| Regresor | Valor Estimación | Valor p Prob>F | Hipótesis nula: Ho |
|---|-----------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Constante del modelo | 743,68 | <0,0001 | Rechazado |
| Concentración cloruros, C | 216,87 | <0,0001 | Rechazado |
| Densidad corriente, A | -78,40 | 0,0005 | Rechazado |
| pH, B | 72,07 | <0,0001 | Rechazado |
| Tiempo tratamiento, E | -33,80 | <0,0001 | Rechazado |
| Temperatura, D | 56,47 | 0.0001 | Rechazado |
| Tipo Electrodo, F | 41,33 | <0,0001 | Rechazado |
| Concentración cloruros x Concentración cloruros, C ² | -227,07 | 0,0002 | Rechazado |
| Concentración cloruros x Temperatura, CE | 92,68 | <0,0001 | Rechazado |
| pH x Temperatura, BD | -20,78 | 0,0020 | Rechazado |
| Densidad corriente x Densidad corriente, A ² | 21,62 | 0,0830 | Rechazado |

Fuente. DesignExpert v9.

La ecuación modelo de ajuste para la etapa electroquímica, en términos de factores codificados a ser empleado en el análisis de superficie de respuesta está dado por:

$$DQO = 743,68 - 78,4 * A + 72,07 * B + 216,87 * C + 56,47 * D - 33,8 * E - 41,33 * F \\ - 20,78 * BD + 92,68 * CD + 21,62 * A^2 - 227,07 * C^2$$

4.2.1.2.2. CHEQUEO DE ADECUACIDAD DEL MODELO

Para el análisis de la adecuacidad del modelo se consideró el gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente estudentizados para chequear la normalidad de los residuales, el gráfico de los residuales estudentizados vs los valores predichos, el gráfico de residuales vs el Nro de Prueba y el Gráfico de valores predichos vs los valores experimentales.

Los gráficos de probabilidad normal ayudan a verificar el supuesto de distribución normal. En un gráfico de probabilidad normal, los puntos resultantes deben estar aproximadamente en una línea recta con una intercepción de cero y una pendiente de uno (estos son la media y la distribución estándar de los residuales estandarizados). Pequeñas desviaciones de la normalidad no afectan mucho al modelo, pero desviaciones importantes pueden ser graves, en estos casos a veces es necesario hacer una transformación de variables.

En la figura 48 se puede observar el gráfico de Probabilidad normal vs los residuales externamente estudentizados para el conjunto de datos sometido a análisis. En el gráfico se puede observar que se tiene una probabilidad normal adecuada ya que los puntos se encuentran aproximadamente en línea recta y esto indica que la distribución subyacente es normal.

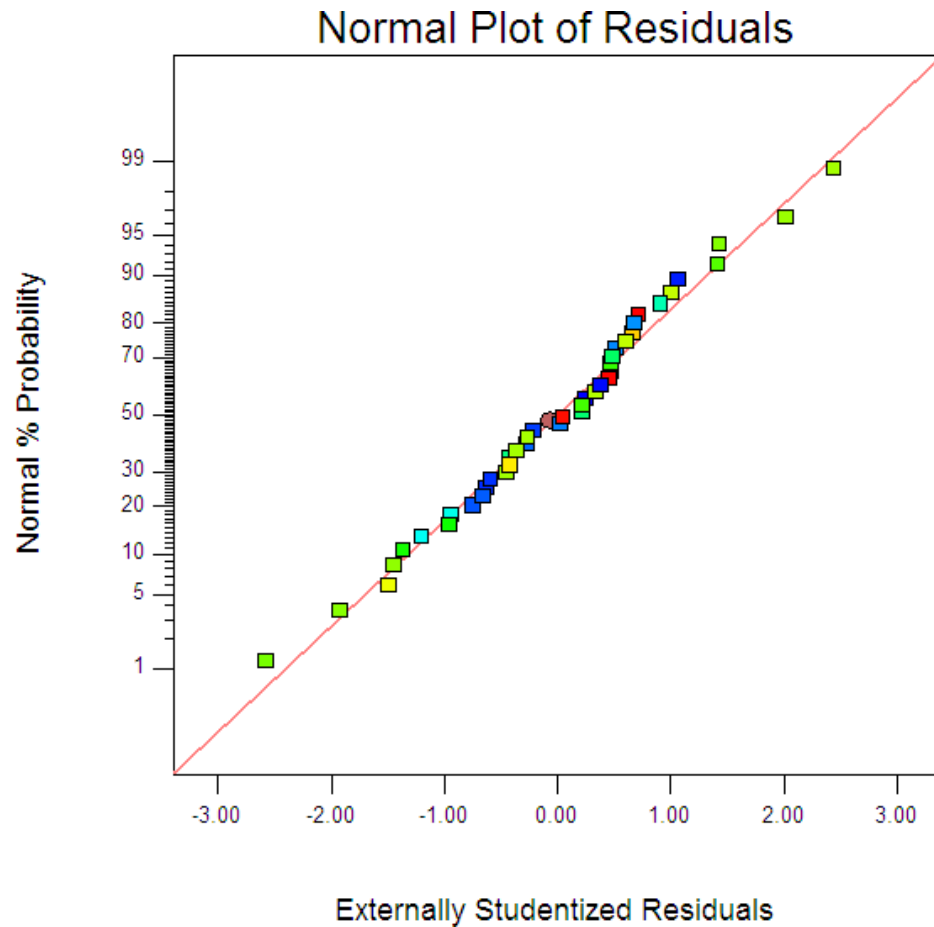


Figura 48. Salida Gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente Estudentizados. Fuente. DesignExpert v9.

Un Gráfico de valores residuales frente a los valores ajustados correspondientes es útil para detectar varios tipos comunes de insuficiencias en el modelo.

En la figura 49 se puede observar que los residuos están contenidos en una banda horizontal y fluctúan en una forma más o menos aleatoria dentro de la banda, esto indica que no hay defectos obvios en el modelo analizado.

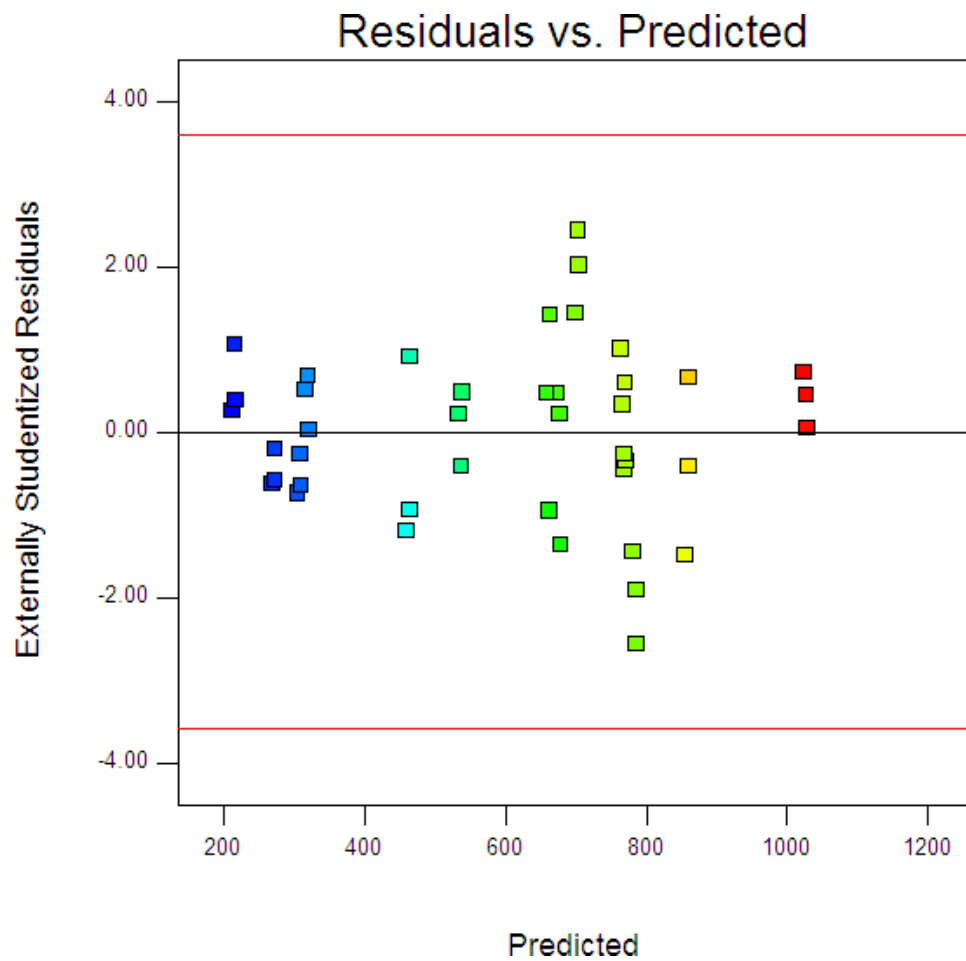


Figura 49. Salida Gráfico de los residuales Estudentizados vs los valores predichos. Fuente. Design Expert v9.

En la figura 50 se tiene el gráfico de residuales vs el Nro de prueba experimental. Se puede observar que los residuos están contenidos en la banda en un patrón aleatorio que también indica que no hay defectos obvios en el modelo analizado.

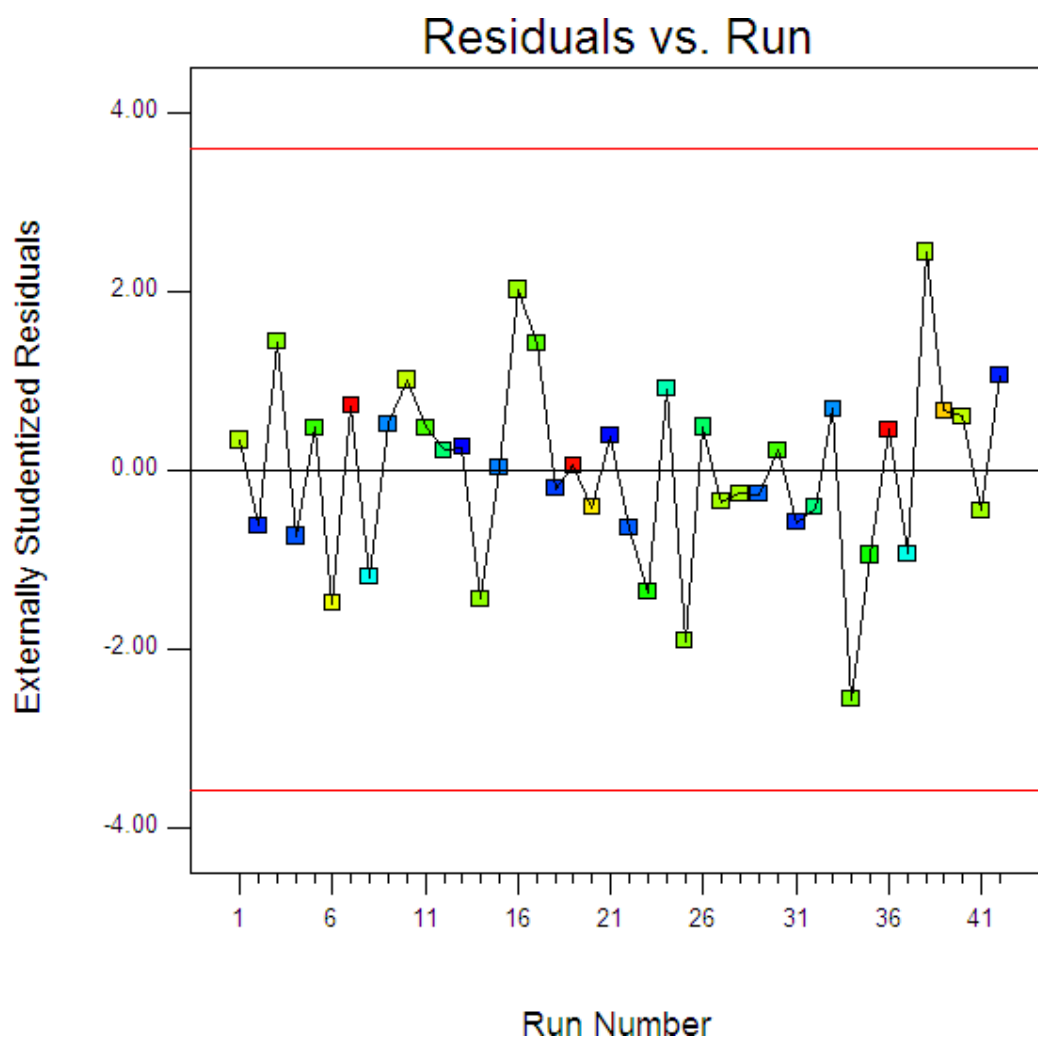


Figura 50. Salida Gráfico de residuales estudentizados vs el Nro de Prueba experimental. Fuente. Design Expert v9.

En la figura 51 se tiene el Gráfico de valores predichos vs los valores experimentales. En este caso los valores caen aproximadamente en una línea recta con desviaciones pequeñas, indicando que el modelo es adecuado para describir la conducta del fenómeno estudiado.

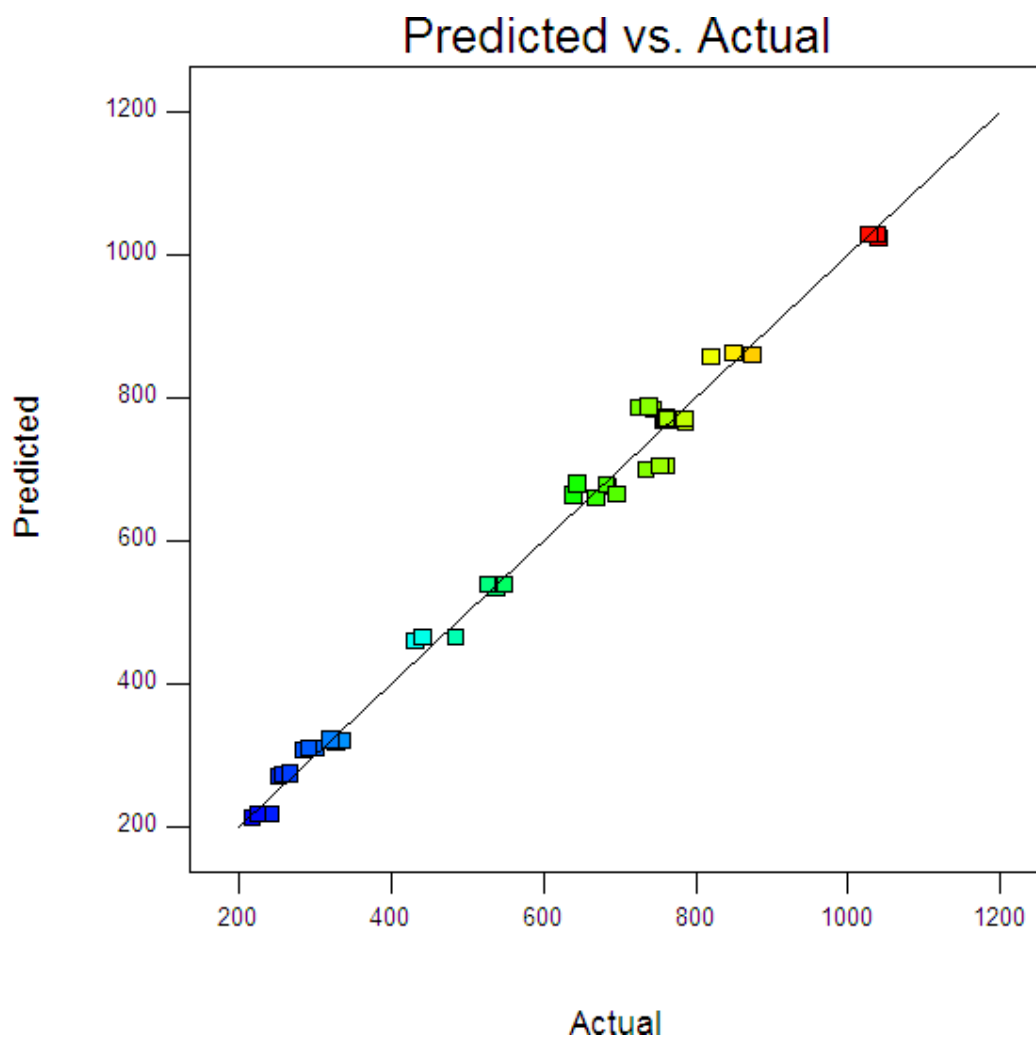


Figura 51. Salida Gráfico de valores predichos vs los valores experimentales. Fuente. Design Expert v9.

4.2.1.2.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO

Para la optimización del proceso, se empleó la herramienta de optimización del software. En la figura 52, se puede observar que, como valor objetivo, se ha considerado un DQO de 220 mg O₂/L, ya que el mínimo valor obtenido en las pruebas experimentales fue de 217,6 mg/L en DQO.

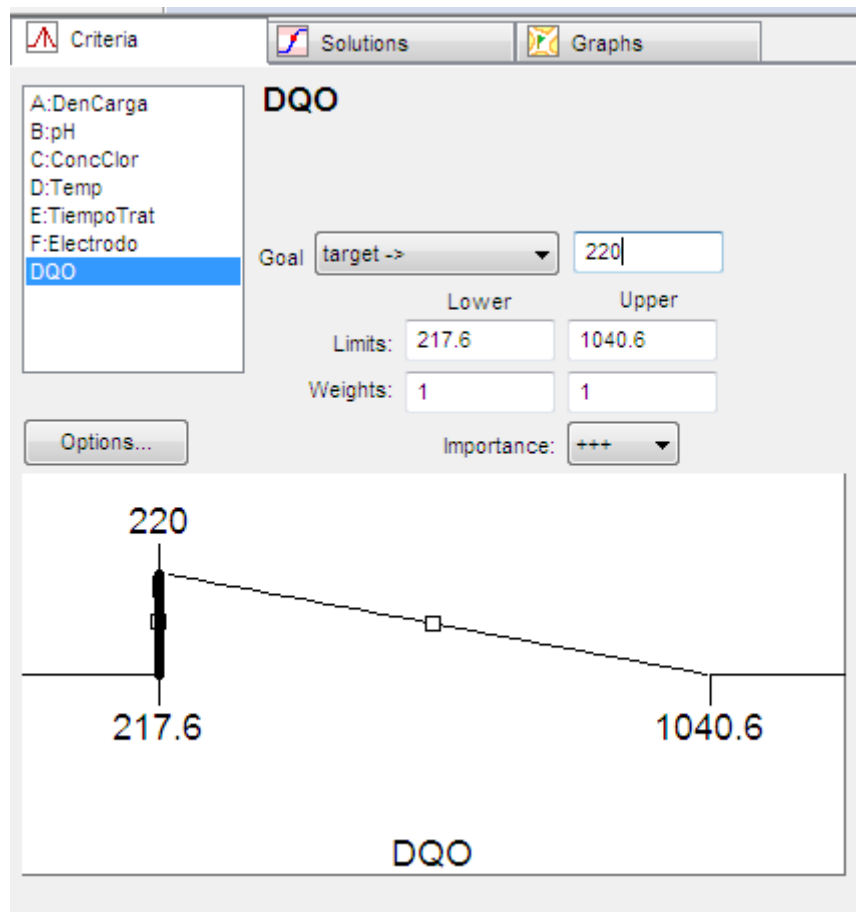


Figura 52. Estableciendo como objetivo una reducción hasta 220 mg/L en DQO en Design Expert v9.

De los resultados de las figuras 53 y 54, condiciones óptimas de tratamiento del agua residual, empleando DesignExpert v9, son:

- Concentración de cloruros= 4 g/L
- Densidad de corriente = 800 A/m^2
- pH=7,03
- Tiempo de tratamiento 180 minutos
- Temperatura=41,6 °C
- Tipo de electrodo: Platino
- DQO después de tratamiento=239 mg O₂/L
- Deseabilidad=1

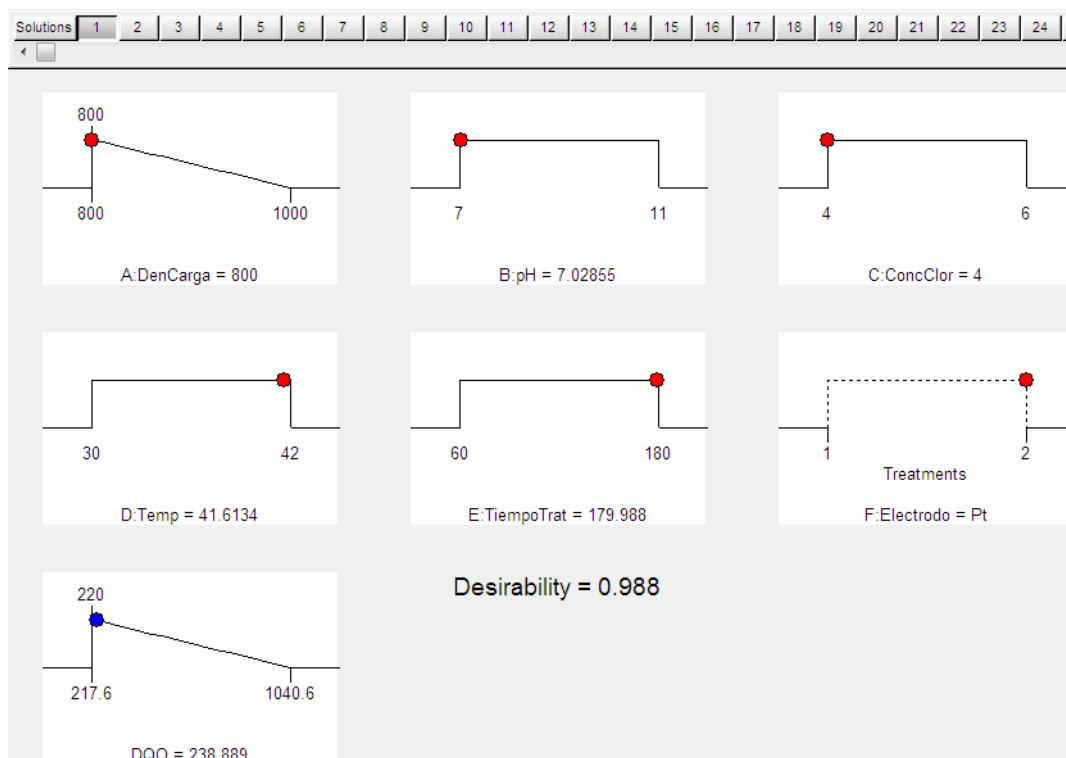


Figura 53. Salida valores de variables de proceso en sus puntos óptimos.
Fuente. Design Expert v9.

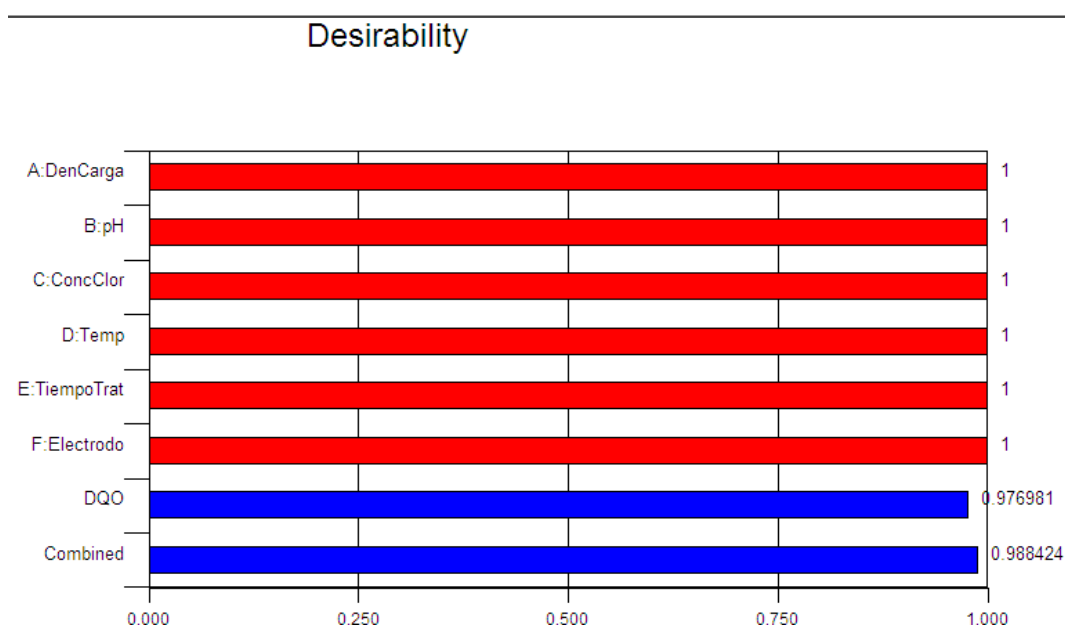


Figura 54. Salida Gráfico de deseabilidades por variable. Fuente. Design Expert v9.

4.2.1.2.4. RESULTADOS OPTIMIZACION ETAPA ELECTROQUIMICA

En el cuadro 31 se muestra un resumen de variables en sus valores óptimos del proceso Electroquímico empleando Software JMP v11 y DesignExpert v9.

Cuadro 31. Resumen de variables en sus valores óptimos del proceso Electroquímico empleando Software JMP v11 y DesignExpert v9

| Optimización del Proceso Electroquímico | | |
|--|------------------|---------------------------|
| Variable | Software JMP v11 | Software Design Expert v9 |
| Concentración de cloruros (g/L) | 4 | 4 |
| Densidad de corriente (A/m^2) | 800 | 800 |
| pH | 7 | 7,03 |
| Tiempo de tratamiento (min) | 180 | 180 |
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 42 | 41,6 |
| Tipo de electrodo | Platino | Platino |
| DQO después de tratamiento ($mg\ O_2/L$) | 220,2 | 239 |
| Deseabilidad | 0,96 | 1 |

Fuente: Elaboración Propia

De los análisis realizados con JMP v11 y Design Expert v9, las condiciones óptimas de tratamiento del método electroquímico son:

- Concentración de cloruros= 4 g/L
- Densidad de corriente = $800\ A/m^2$
- pH=7
- Tiempo de tratamiento 180 minutos
- Temperatura=42 $^{\circ}C$
- Tipo de electrodo: Platino
- DQO esperado después de tratamiento=220,2 - 239 $mg\ O_2/L$
- Deseabilidad=0,96 - 1

4.2.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS ETAPA FOTOQUÍMICA

Se realizó el análisis estadístico a los datos del cuadro 23 correspondiente a la etapa Fotoquímica.

4.2.2.1. TEST DE SIGNIFICANCIA DE REGRESIÓN GLOBAL EMPLEANDO SOFTWARE JMP V11

Para evaluar el test de significancia global se utilizó dos indicadores: 1) Se analizó el valor de R^2 y R_{adj}^2 y 2) Se analizó si existe una relación lineal entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras.

Del cuadro 32, resumen del ajuste, se puede concluir que el modelo cuadrático es adecuado para describir la relación entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras ya que el coeficiente de determinación $R^2=0,999225$ y el $R_{adj}^2=0,999304$ tienen valores próximos y muy cercanos a la unidad, significando que el modelo para la respuesta evaluada, a un nivel de confianza del 95%, puede explicar el 99,9 % del proceso fotoquímico.

Cuadro 32. Resumen del ajuste proceso Fotoquímico

| | |
|---------------------------------|----------|
| R cuadrado | 0,999625 |
| R cuadrado ajustado | 0,999304 |
| Raíz del error cuadrático medio | 7,114892 |
| Media Respuesta | 491,2296 |
| Observaciones (o suma de pesos) | 27 |

Fuente. JMP v11

Resultados del resumen de ajuste son reforzados en la figura 55 de valores de DQO observados frente a los valores previstos por el modelo de ajuste. Se puede apreciar que los intervalos de ajuste (líneas rojas a trazos) son muy estrechos, indicando buena relación entre el fenómeno observado frente al previsto.

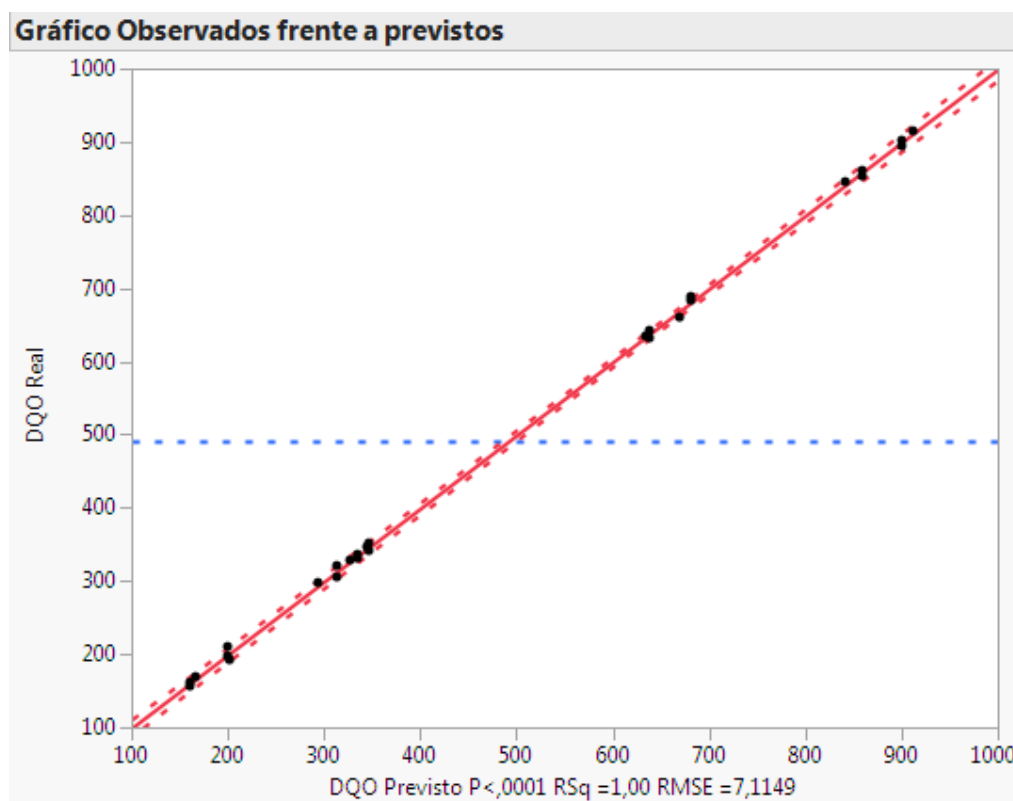


Figura 55. Salida Gráfico de Observados frente a previstos para la variable respuesta DQO proceso fotoquímico. Fuente. JMP v11.

4.2.2.2. ANALISIS DE VARIANZA

En el cuadro 33 se muestra el análisis de varianza para el modelo. En general valores grandes de **F** y valores pequeños de **p** ($<0,0001$) indican que el modelo es significativo para describir el proceso. De los resultados, se tiene un valor de **F**=3112,196 y un valor de **p** $<0,0001$, concluyendo que el modelo es significativo en describir la respuesta.

Cuadro 33. Análisis de varianza proceso Fotoquímico

| Fuente | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Media de los cuadrados | Razón F |
|----------|--------------------|-------------------|------------------------|------------------|
| Modelo | 12 | 1 890 535,6 | 157 545 | 3112,196 |
| Error | 14 | 708,7 | 51 | Prob>F |
| C. Total | 26 | 1 891 244,3 | | $<0,0001$ |

Fuente. JMP v11

En el cuadro 34 de Falta de ajuste, el valor **Prob>F** es el valor **p** para la prueba falta de ajuste. Un valor pequeño de **p** ($<0,05$) indica una falta significativa de ajuste. Del valor de **p** igual a 0,351 se puede concluir que no existe falta de ajuste al modelo cuadrático propuesto, esto es no se rechaza la hipótesis nula de que no hay falta de ajuste.

Cuadro 34. Falta de ajuste proceso Fotoquímico

| Fuente | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Media de los cuadrados | Razón F |
|-----------------|--------------------|-------------------|------------------------|--------------------------|
| Falta de ajuste | 5 | 294,70370 | 58,9407 | 1,2813 |
| Error puro | 9 | 414,00000 | 46,0000 | Prob>F |
| Error total | 14 | 708,70370 | | 0,3510 |
| | | | | R cuadrado máximo |
| | | | | 0,9998 |

Fuente. JMP v11

En el cuadro 35, columna de estimación, se observa que existe una relación entre la variable respuesta DQO y las variables regresoras, ya que el valor de estimación de los coeficientes de las variables regresoras es diferente de cero. También en la columna valor **p** se muestra valores $<0,0001$ que indica que los términos son significativos e importantes para ser utilizados en el modelo de ajuste. Términos de menor importancia que deben ser tomados en cuenta son: **pH*tiempotrat** y **pH*Bloque**. Los términos: **Bloque**, **Potlam*Bloque** y **tiempo trat*Bloque** pueden no ser considerados en el modelo debido a que no son significativos ya que tienen valores de **p** $>0,05$.

Cuadro 35. Evaluación de coeficientes de Regresores etapa Fotoquímica con Software JMP v11

| Término | Estimación | Error estándar | Razón t | Valor p Prob> t | Hipótesis nula: Ho |
|---------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| Constante del modelo | 635,8037 | 4,136213 | 153,72 | <0,0001 | Rechazado |
| RelreactFen (11,25,26,25) | -212,1667 | 1,676996 | -126,5 | <0,0001 | Rechazado |
| Potlamp (4,18) | 65 | 1,778723 | 36,54 | <0,0001 | Rechazado |
| pH (2,4) | 23,833333 | 1,778723 | 13,40 | <0,0001 | Rechazado |
| Tiempotrat (60,180) | -196,0833 | 1,778723 | -110,2 | <0,0001 | Rechazado |
| Bloque (1) | -2,388889 | 1,452321 | -1,64 | 0,1223 | Aceptado |
| Potlamp*pH | -30,5 | 5,030989 | -6,06 | <0,0001 | Rechazado |
| RelreactFen*tiempotrat | 89,22222 | 2,904643 | 30,72 | <0,0001 | Rechazado |
| pH*tiempotrat | -9,777778 | 4,107785 | -2,38 | 0,0321 | Rechazado |
| tiempotrat* tiempotrat | -218,0556 | 5,809285 | -37,54 | <0,0001 | Rechazado |
| Potlamp*Bloque (1) | 3,3333333 | 1,778723 | 1,87 | 0,0820 | Aceptado |
| pH*Bloque (1) | 4,1666667 | 1,778723 | 2,34 | 0,0345 | Rechazado |
| Tiempotrat*Bloque (1) | 2,4166667 | 1,778723 | 1,36 | 0,1957 | Aceptado |

Fuente. JMP v11.

En el cuadro 36 de prueba de los efectos, considerando la columna Suma de cuadrados, puede calcularse el porcentaje de contribución de cada factor en el modelo empleando la ecuación (41) dada por Shokrollahi (Shokrollahi, Sharifnia, 2018).

Cuadro 36. Pruebas de los efectos proceso Fotoquímico

| Fuente | N parámetros | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Razón F | Prob>F |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|------------------|
| RelreactFen (11,25,26,25) | 1 | 1 | 810 264,50 | 16 006,27 | <0,0001 |
| Potlamp (4,18) | 1 | 1 | 67 600,00 | 1 335,396 | <0,0001 |
| pH (2,4) | 1 | 1 | 9 088,44 | 179,5366 | <0,0001 |
| Tiempotrat (60,180) | 1 | 1 | 615 178,78 | 12 152,47 | <0,0001 |
| Bloque | 1 | 1 | 136,96 | 2,7056 | 0,1223 |
| Potlamp*pH | 1 | 1 | 1 860,50 | 36,7530 | <0,0001 |
| RelreactFen* tiempotrat | 1 | 1 | 47 763,63 | 943,5407 | <0,0001 |
| pH* tiempotrat | 1 | 1 | 286,81 | 5,6658 | 0,0321 |
| tiempotrat* tiempotrat | 1 | 1 | 71 322,34 | 1 408,928 | <0,0001 |
| Potlamp*Bloque | 1 | 1 | 177,78 | 3,5119 | 0,0820 |
| pH*Bloque | 1 | 1 | 277,78 | 5,4873 | 0,0345 |
| tiempotrat*Bloque | 1 | 1 | 93,44 | 1,8459 | 0,1957 |

Fuente. JMP v11

De datos de la columna suma de cuadrados del cuadro 37, en la figura 56 se muestra resultados de la contribución de porcentaje de cada factor a la

respuesta. Se puede observar que los porcentajes de contribución en orden de importancia para explicar el proceso foto químico son:

Efectos de primer orden:

Relación de reactivos Fenton con 49,9 %,

Tiempo de tratamiento con 37,9 %,

Potencia de lámpara con 4,16 %;

Para interacción de dos factores:

Relación de reactivos Fenton**Tiempo de tratamiento* con 2,94 %

Tiempo de tratamiento**tiempo de tratamiento* con 4,39 %

Para efectos cuadráticos:

Tiempo de tratamiento**tiempo de tratamiento* con 4,39 %

| ANÁLISIS FOTOQUÍMICO | | | |
|----------------------|------------|------------------------|---------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | sum cuad | Término Modelo | % importancia |
| | 810264,5 | RelreactFen | 49,90 |
| | 67600 | Potlamp | 4,16 |
| | 9088,4 | pH | 0,56 |
| | 615178,8 | tiempotrat | 37,89 |
| | 1860,5 | Potlamp* pH | 0,11 |
| | 47763,6 | RelreactFen*tiempotrat | 2,94 |
| | 286,81 | pH*tiempotrat | 0,02 |
| | 71322,3 | tiempotrat*tiempotrat | 4,39 |
| | 277,78 | pH*Bloque | 0,02 |
| Sumatoria Total | 1623642,69 | | |

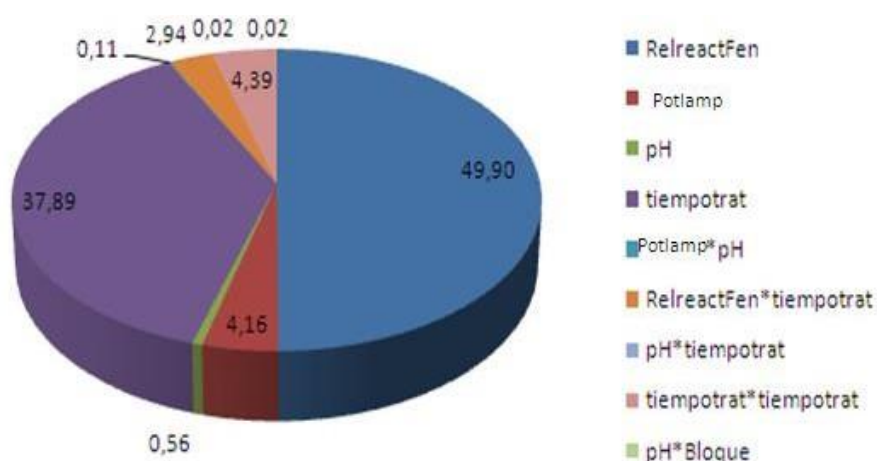


Figura 56. Contribuciones de porcentaje de parámetros efectivos para el proceso Fotoquímico. Fuente. Excel 2016 con datos de trabajo experimental.

En la figura 57 se muestra la expresión de predicción para el DQO del software JMP v11, indicando que las variables de proceso importantes a tomar en cuenta en el modelo son: la Relación de reactivos Fenton, el pH, el tiempo de tratamiento, y la Potencia de lámpara; la interacción Relación de reactivos Fenton-Tiempo de tratamiento y el término cuadrático: Tiempo de tratamiento-Tiempo de tratamiento.

Expresión de predicción

635,803703703704

$$\begin{aligned}
& + -212,166666666667 * \left(\frac{(\text{RelreactFen} - 18,75)}{7,5} \right) \\
& + 65 * \left(\frac{(\text{Potlamp} - 11)}{7} \right) \\
& + 23,8333333333333 * (\text{pH} - 3) \\
& + -196,083333333333 * \left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) \\
& + \text{Match}(\text{Block}) \left(\begin{array}{l} \text{"1"} \Rightarrow -2,3888888888889 \\ \text{"2"} \Rightarrow 2,3888888888889 \\ \text{else} \Rightarrow 0 \end{array} \right) \\
& + \left(\frac{(\text{Potlamp} - 11)}{7} \right) * ((\text{pH} - 3) * -30,5) \\
& + \left(\frac{(\text{RelreactFen} - 18,75)}{7,5} \right) * \left(\left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) * 89,2222222222222 \right) \\
& + (\text{pH} - 3) * \left(\left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) * -9,77777777777777 \right) \\
& + \left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) * \left(\left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) * -218,055555555556 \right) \\
& + \left(\frac{(\text{Potlamp} - 11)}{7} \right) * \text{Match}(\text{Block}) \left(\begin{array}{l} \text{"1"} \Rightarrow 3,33333333333333 \\ \text{"2"} \Rightarrow -3,33333333333333 \\ \text{else} \Rightarrow 0 \end{array} \right) \\
& + (\text{pH} - 3) * \text{Match}(\text{Block}) \left(\begin{array}{l} \text{"1"} \Rightarrow 4,16666666666666 \\ \text{"2"} \Rightarrow -4,16666666666667 \\ \text{else} \Rightarrow 0 \end{array} \right) \\
& + \left(\frac{(\text{tiempotrat} - 120)}{60} \right) * \text{Match}(\text{Block}) \left(\begin{array}{l} \text{"1"} \Rightarrow 2,41666666666667 \\ \text{"2"} \Rightarrow -2,41666666666667 \\ \text{else} \Rightarrow 0 \end{array} \right)
\end{aligned}$$

Figura 57. Salida Expresión de Predicción para la Etapa Fotoquímica.

Fuente. JMP v11.

4.2.2.3. CHEQUEO DE ADECUACIDAD DEL MODELO

Para el chequeo de adecuacidad del modelo se consideró el análisis de residuales para el conjunto de datos. En la figura 58 se observa el gráfico de residuos frente a valores previstos, que tiene un comportamiento normal, es decir, puntos aleatoriamente distribuidos, sin presencia de outliers o puntos extraños con valores de DQO residuales muy elevados que afectarían la capacidad predictora del modelo.

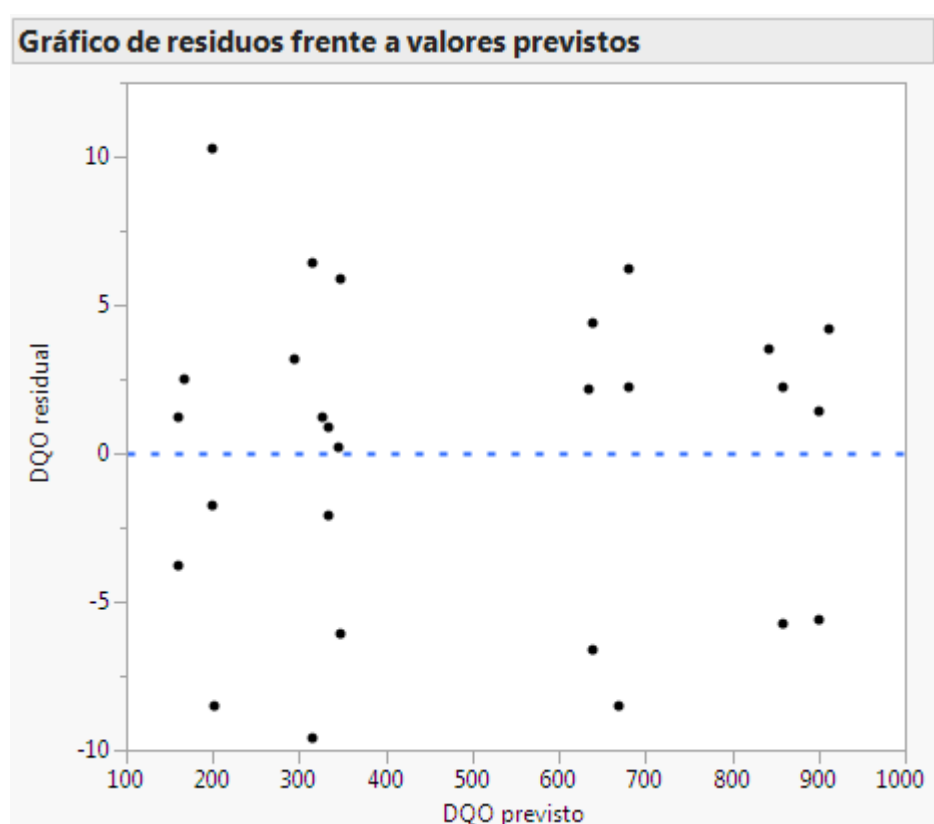


Figura 58. Salida Gráfico de residuos vs previstos proceso fotoquímico.

Fuente. JMP v11

4.2.2.4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOQUÍMICO

El perfilador de predicción es la herramienta que tiene el software JMP para realizar la optimización del proceso. Inicialmente todos los valores de las variables se muestran en sus valores medios del rango de variación como puede verse en la figura 59.

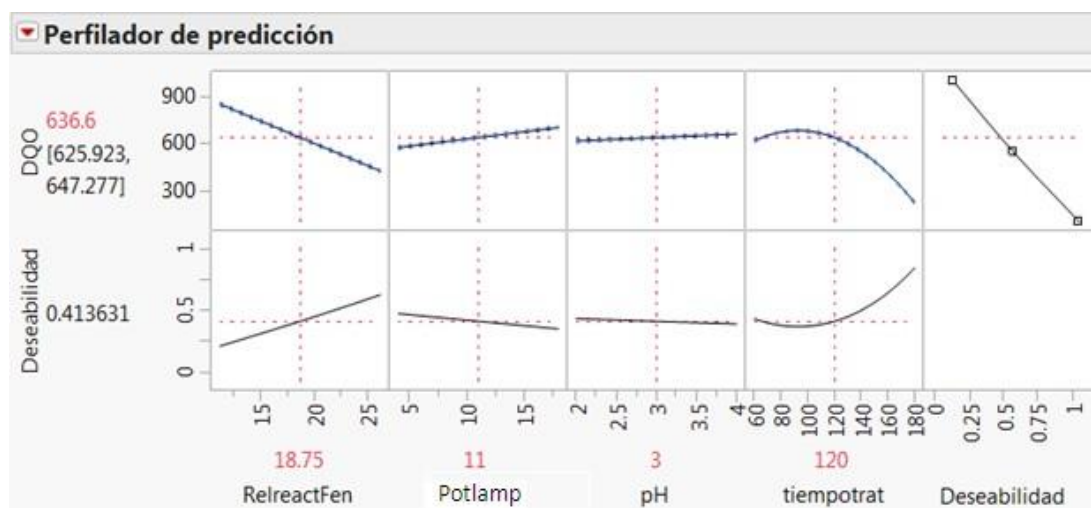


Figura 59. Salida Perfilador de predicción con valores de Factores en sus valores medios. Fuente. JMP v11.

Se va a considerar como tratamientos óptimos aquellos en las cuales se consiguen reducciones de $DQO \leq 200 \text{ mg O}_2/\text{L}$, ya que como se puede ver en el cuadro 3, este es el criterio que se maneja como un valor máximo admisible en otros países para considerar que el agua residual se encuentra adecuadamente tratado.

Empleando el perfilador de predicción para optimizar el tratamiento, la figura 60 muestra, las condiciones óptimas de tratamiento son:

- Relación de reactivos Fenton=17
- Potencia de lámpara UV=4 W
- pH=3
- Tiempo de tratamiento=180 minutos
- Se consigue un $DQO=185,4 \text{ mg O}_2/\text{L}$ luego de tratamiento
- Deseabilidad de 0,89.

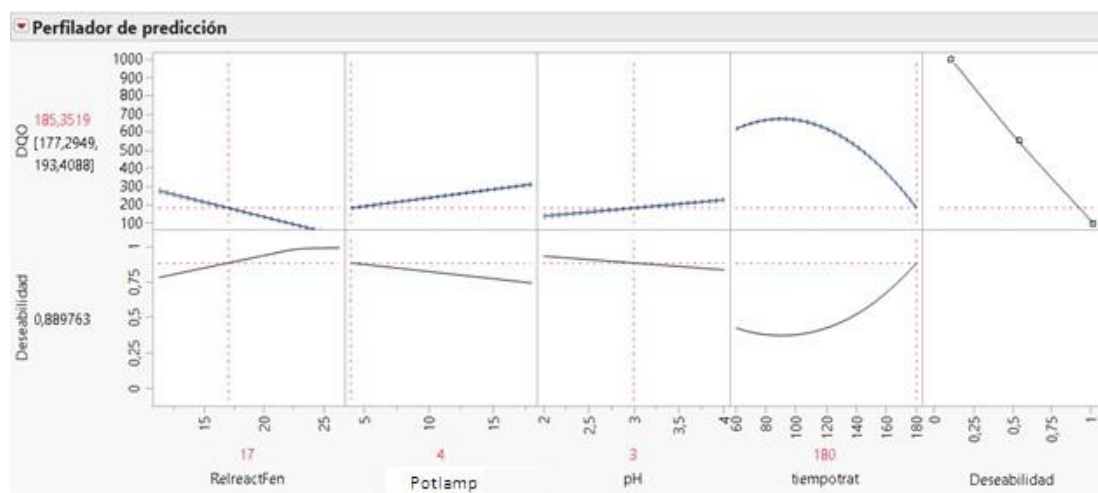


Figura 60. Salida Perfilador de Predicción para RelreactFen=17, Potlamp=4, pH=3 y tiempo de tratamiento=180 min. Fuente. JMP v11.

4.2.2.5. RESULTADOS ANALISIS ESTADISTICO EMPLEANDO SOFTWARE DESIGN EXPERT v9

4.2.2.5.1. TEST DE SIGNIFICANCIA DE REGRESIÓN GLOBAL

El mismo conjunto de datos obtenidos experimentalmente en el módulo Fotoquímico fue modelado empleando la opción DefinitiveScreen en la versión 9 del Software DesignExpert.

Para el análisis estadístico se empleo el método de análisis paso a paso obteniéndose los siguientes resultados:

El cuadro 37 muestra el valor **F** del modelo igual a 3129,66 y un valor de $p < 0,0001$ obtenido por el software, lo cual indica que el modelo es significativo para explicar el proceso.

Cuadro 37. Análisis ANOVA modelo cuadrático (suma parcial de cuadrados-Tipo III)

| Fuente | Suma de cuadrados | df | Media de los cuadrados | Valor F | Valor-p Prob>F | |
|----------------|-------------------|----|------------------------|--------------|----------------|--------------|
| Bloque | 186,96 | 2 | 93,48 | | | |
| Modelo | 1,89E+006 | 8 | 2,362E+005 | 3 129,66 | <0,0001 | Significante |
| A-RelreactFen | 8,103E+005 | 1 | 8,103E+005 | 10 734,61,25 | <0,0001 | |
| B-Potlamp | 73 472,22 | 1 | 73 472,22 | 973,38 | <0,0001 | |
| C-pH | 9 067,56 | 1 | 9 067,56 | 120,13 | <0,0001 | |
| D-tiempotrat | 6,978E+005 | 1 | 6,978E+005 | 9 244,31 | <0,0001 | |
| AB | 33 196,06 | 1 | 33 196,06 | 439,79 | <0,0001 | |
| AC | 37 868,52 | 1 | 37 868,52 | 501,69 | <0,0001 | |
| BC | 2 576,46 | 1 | 2 576,46 | 34,13 | 0,0064 | |
| C ² | 71 322,34 | 1 | 71 322,34 | 944,90 | <0,0001 | |
| Residual | 1 207,7 | 16 | 75,48 | | | |
| Cor Total | 1,891E+006 | 25 | | | | |

Fuente: Design Expert v9

En el cuadro 38 se observa que el valor de $R^2=0,9994$ está en razonable concordancia con el valor de $R_{adj}^2=0,9990$, teniendo una diferencia menor a 0,2, esto implica que este indicador de ajuste Global del modelo es adecuado, esto es, el modelo explica el 99,9 % del proceso. El valor de “Adeq Precision” mide la razón de señal a ruido. Una razón mayor a 4 es deseable. En la tabla se tiene un valor de razón de 134,966 lo que indica una señal adecuada. Luego del análisis se concluye que el modelo puede ser utilizado para propósitos de modelamiento en el espacio de diseño.

Cuadro 38. R^2 y R_{adj}^2 proceso Fotoquímico

| | | | |
|-----------|----------|----------------|---------|
| Std. Dev. | 8,69 | R-Squared | 0,9994 |
| Mean | 491,23 | Adj R-Squared | 0,9990 |
| C. V. % | 1,77 | Pred R-Square | 0,9982 |
| PRESS | 3 493,13 | Adeq Precision | 134,966 |

Fuente. Design Expert v9

El valor “**Prob>F**” o valor **p** menor que 0,1 indica que los términos del modelo son significativos. En el cuadro 39 son considerados significativos términos

con valores <0,1 y son: la relación de reactivos Fenton, el pH, el tiempo de tratamiento, y la potencia de lámpara; las interacciones: Relación de reactivos Fenton-pH, relación de reactivos Fenton-Potencia de lámpara, Potencia de Lámpara-pH y el término cuadrático pH-pH.

Cuadro 39. Términos a considerar para la ecuación de modelamiento proceso Fotoquímico con DesignExpert v9

| Regresor | Valor Estimación | Valor <i>p</i> Prob>F | Hipótesis nula: <i>H</i> ₀ |
|--|---------------------|--------------------------|--|
| Constante del modelo | 636,6 | <0,0001 | Rechazado |
| Relación Reactivos Fenton, A | -212,17 | 0,0004 | Rechazado |
| Tiempo de tratamiento, D | -196,89 | <0,0001 | Rechazado |
| Potencia de lámpara, B | 63,89 | 0,0009 | Rechazado |
| pH, C | 22,44 | <0,0001 | Rechazado |
| Relación de reactivos Fenton x pH, AC | -79,44 | <0,0001 | Rechazado |
| Relación de reactivos Fenton x Potencia de lámpara, AB | -128,83 | <0,0001 | Rechazado |
| Potencia de lámpara x pH, BC | -20,72 | <0,0001 | Rechazado |
| pH x pH, C ² | -218,06 | 0,0003 | Rechazado |

Fuente. Design Expert v9.

La ecuación codificada es utilizada para determinar el impacto relativo de los factores por comparación de sus coeficientes. La ecuación final para el tratamiento fotoquímico en términos de factores codificados esta dado por:

$$DQO = 636,6 - 212,17 * A + 63,89 * B + 22,44 * C - 196,89 * D - 128,83 * AB - 79,44 * AC - 20,72 * BC - 218,06 * C^2$$

4.2.2.5.2. CHEQUEO DE ADECUACIDAD DEL MODELO

Para el chequeo de adecuacidad del modelo se consideró: El Gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente estudentizados para chequear la normalidad de los residuales, el gráfico de los residuales estudentizados vs los valores predichos, el gráfico de residuales vs el N_{r0} de Prueba y el Gráfico de valores predichos vs los valores experimentales.

Los gráficos de probabilidad normal ayudan a verificar el supuesto de distribución normal. En un gráfico de probabilidad normal adecuado, los puntos resultantes deben estar aproximadamente en una línea recta con una intercepción de cero y una pendiente de uno (estos son la media y la distribución estándar de los residuales estandarizados). Pequeñas desviaciones de la normalidad no afectan mucho al modelo, pero desviaciones importantes pueden ser graves, en estos casos a veces es necesario hacer una transformación de variables.

En la figura 61 se muestra el gráfico de Probabilidad normal vs los residuales externamente estudentizados para el conjunto de datos sometido a análisis. Se concluye que se tiene una probabilidad normal adecuada ya que los puntos se encuentran aproximadamente en la línea recta y esto indica que la distribución subyacente es normal.

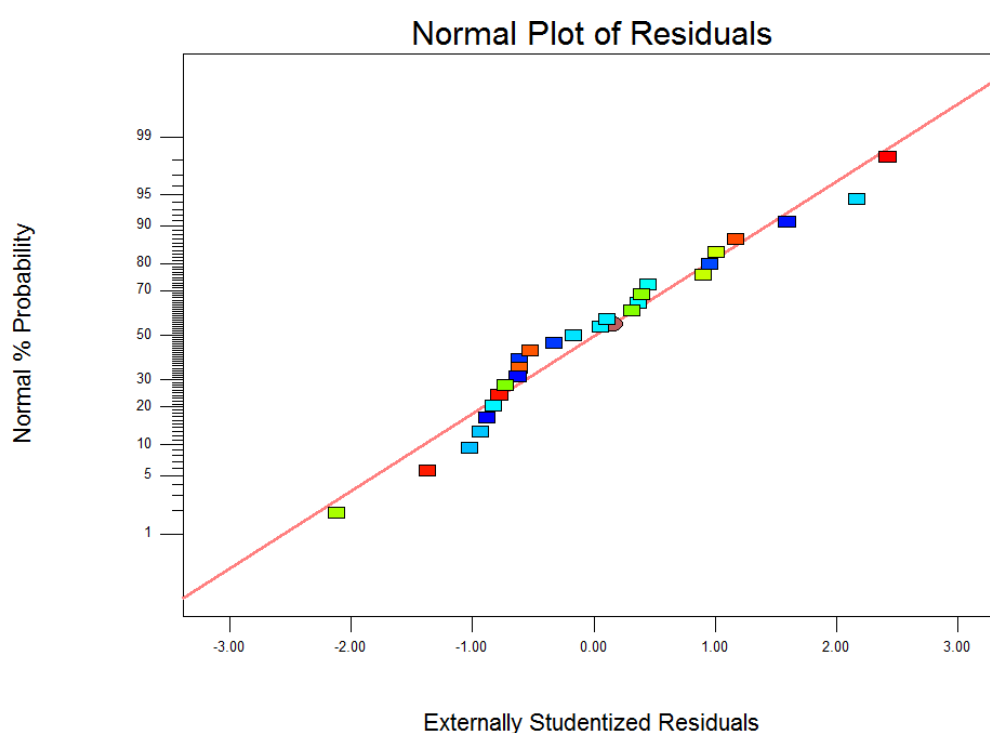


Figura 61. Salida Gráfico de probabilidad normal vs los residuales externamente estudentizados. Fuente. DesignExpert v9.

Valores residuales frente a los valores ajustados correspondientes es útil para detectar varios tipos comunes de insuficiencias en el modelo. En la figura 62

se observa que los residuos están contenidos en una banda horizontal y fluctúan en una forma más o menos aleatoria dentro de la banda, esto indica que no hay defectos obvios en el modelo analizado.

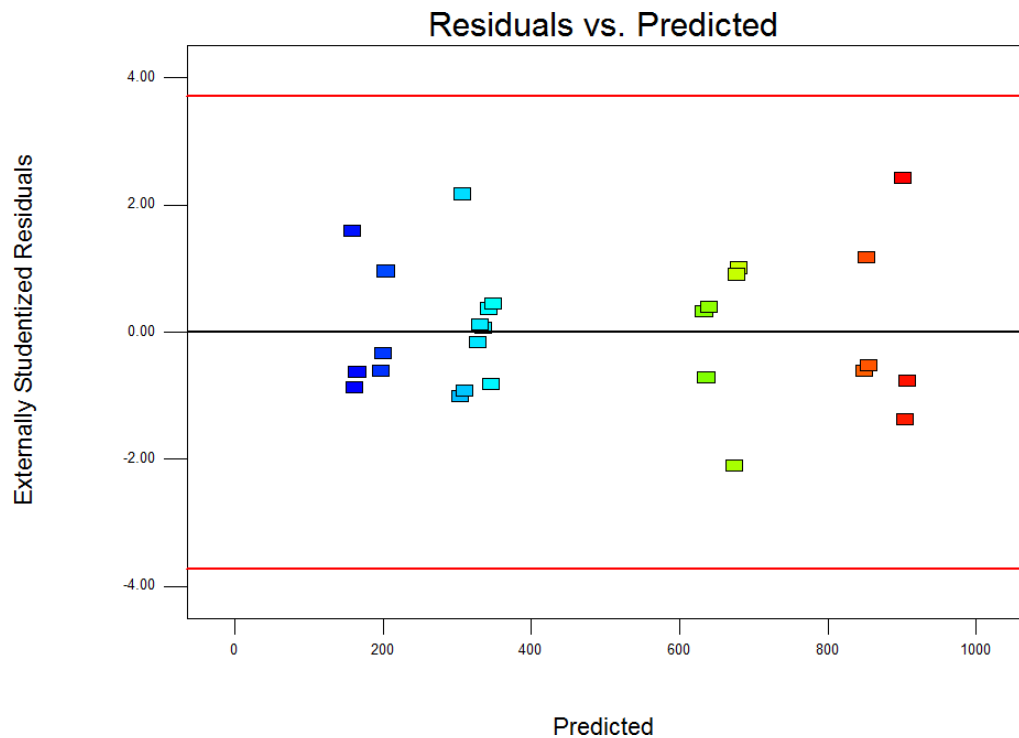


Figura 62. Salidas residuales estudentizados vs los valores predichos.
Fuente. DesignExpert v9.

En la figura 63 se muestra los residuales estudentizados vs el N_{ro} de prueba experimental. También se puede observar que los residuos están contenidos en la banda en un patrón aleatorio que indica que no hay defectos obvios en el modelo analizado.

En la figura 64 se muestra los valores predichos vs los valores experimentales. Los valores caen aproximadamente en una línea recta con desviaciones pequeñas, indicando que el modelo es adecuado para describir la conducta del fenómeno estudiado.

4.2.2.5.3. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOQUÍMICO CON DESIGN EXPERT v9

Empleando la herramienta de optimización de proceso del software Design Expert v9, para un valor objetivo de DQO de 200 mg O₂/L, los valores de las variables en sus puntos óptimos se dan en la figura 65 y las deseabilidades para cada variable que son la unidad en la figura 66.

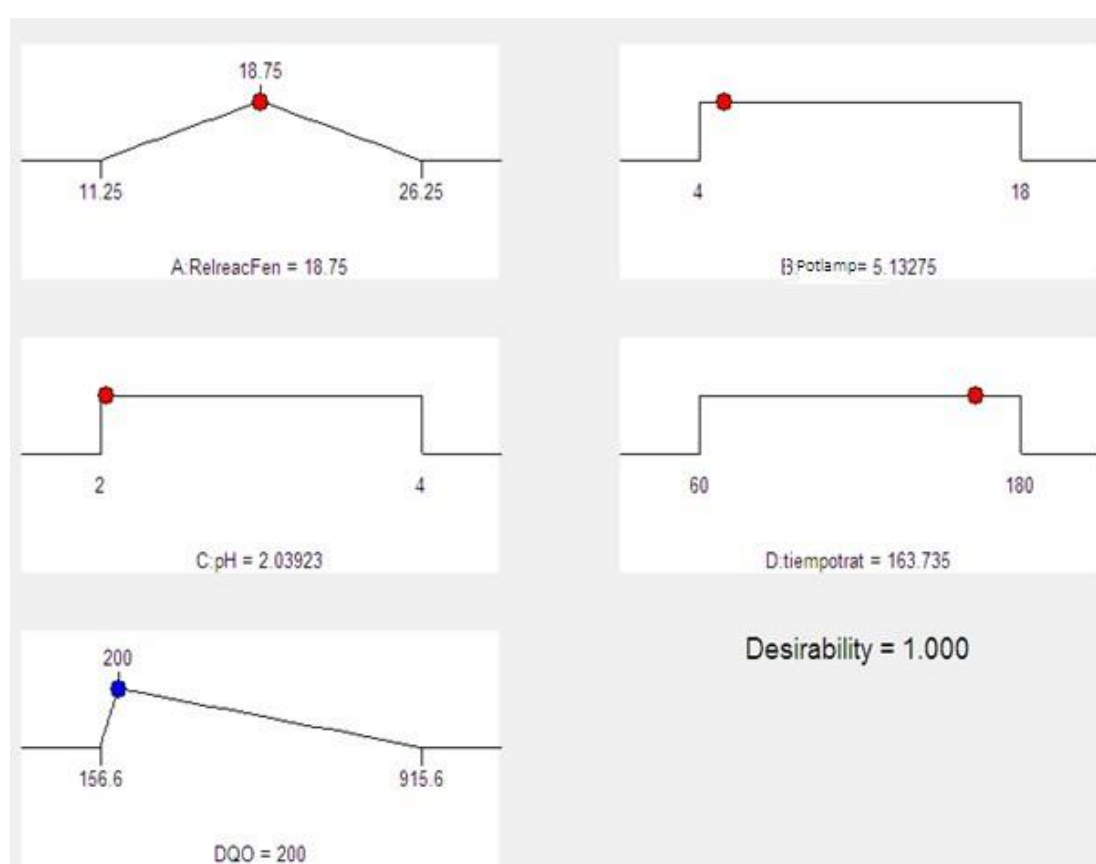


Figura 65. Valores de Variables de proceso en sus puntos óptimos. Fuente. DesignExpert v9.

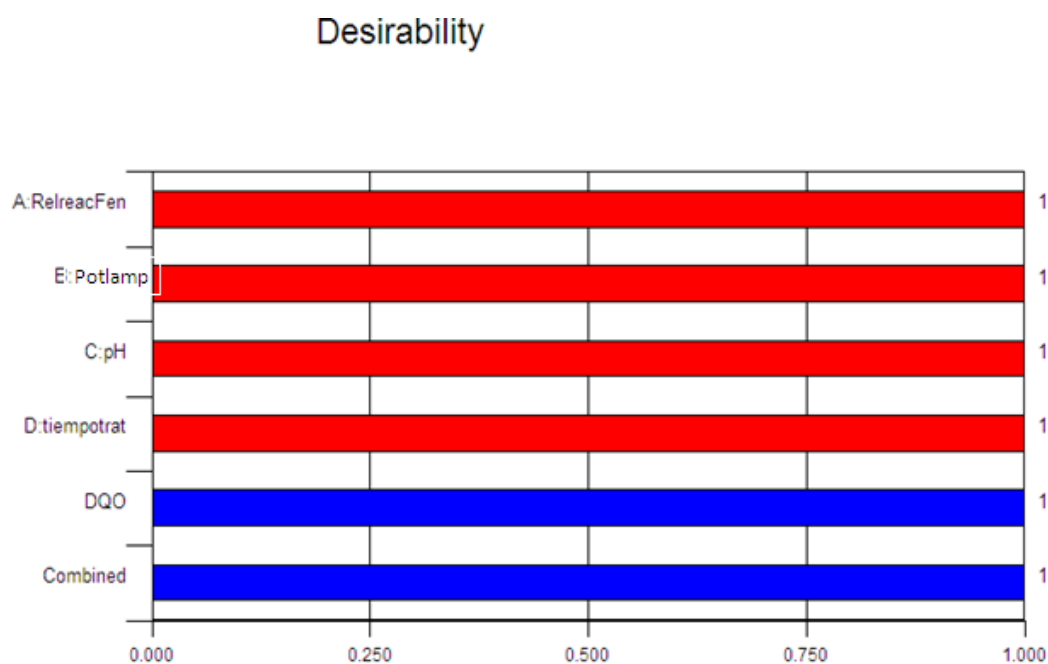


Figura 66. Gráfico de deseabilidades por Variable. Fuente. DesignExpert v9

4.2.2.5.4. RESULTADOS OPTIMIZACIÓN ETAPA FOTOQUIMICA

En el cuadro 40 se muestra un resumen de variables en sus valores óptimos del proceso Fotoquímico empleando Software JMP v11 y DesignExpert v9.

Cuadro 40. Resumen de variables en sus valores óptimos Empleando JMP v11 y DesignExpert v9

| Optimización del Proceso Fotoquímico | | |
|---|------------------|---------------------------|
| Variable | Software JMP v11 | Software Design Expert v9 |
| Relación de reactivos Fenton (mg/L) [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] [Fe ²⁺] ₀ =400 mg Fe ²⁺ /L | 17 | 18,75 |
| Potencia de lámpara (W) | 4 | 5,1 |
| pH | 3 | 2,04 |
| Tiempo de tratamiento (min) | 180 | 163,74 |
| DQO después de tratamiento (mg O ₂ /L) | 185,35 | 200 |
| Deseabilidad | 0,89 | 1 |

Fuente. JMP v11 y DesignExpert v9

De los análisis realizados con JMP v11 y Design Expert v9, condiciones óptimas de tratamiento del agua residual empleando el método Fotoquímico son:

- Relación de reactivos Fenton= 18
- Potencia de lámpara = 4 Watts
- pH= 2,5
- Tiempo de tratamiento= 180 minutos
- DQO después de tratamiento=185,4 - 200 mg O₂/L
- Deseabilidad=0,89-1

4.2.3. VALIDACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS

Con los resultados de las etapas optimizadas, se procedió con la validación de los modelos. Para ello se hicieron pruebas de tratamiento de la siguiente forma:

- a. Tratamiento Electroquímico seguido de tratamiento Foto químico.
- b. Tratamiento Foto químico seguido de tratamiento Electroquímico.

Experimentalmente se ha podido comprobar que el tratamiento **b** es el mejor, ya que con el tratamiento **a**, el agua siempre queda con un color verde tenue (ver anexo 12) que no es eliminado y que visualmente no sería aceptable para ser considerado como un agua tratada.

El tratamiento **b** es el mejor ya que da mayor reducción en el contenido de DQO y además se obtiene un agua residual que no tiene color (ver anexos 13, 14, 15 y 16).

Considerando el tratamiento **b** como el mejor se procedió a realizar dos pruebas de validación del proceso de tratamiento en sus condiciones óptimas:

Primera etapa:

Tratamiento fotoquímico con los siguientes valores óptimos en sus variables:

- Relación de reactivos Fenton =18
- Potencia de lámpara = 4 Watts
- pH=2,5
- Tiempo de tratamiento=180 minutos

Segunda Etapa:

Tratamiento electroquímico con los siguientes valores óptimos en sus variables, a excepción de la temperatura que se ha considerado es la temperatura ambiente, son:

- Concentración de cloruros= 4 g/L
- Densidad de corriente = 800 A/m²
- pH=7
- Tiempo de tratamiento=15 minutos
- Temperatura= Ambiente
- Tipo de electrodo= Platino

Para la primera etapa, tratamiento fotoquímico, para tener mejores resultados en reducción de DQO es importante tratar el agua residual de la siguiente manera: primero, realizar la reacción con valores de variables en sus condiciones óptimas por tres horas en medio ácido (pH 2,5), luego dejar en reposo para el asentamiento del floc verdoso que se forma por unas tres horas, retirar el agua de la parte superior a otro recipiente y finalmente elevar el pH a 7 y dejar asentar nuevamente, esto hace que se forme floc adicional de color amarillo ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) que decanta y tiene como ventajas adicionales remover hierro disuelto del sistema acuoso y aclarar aún más el agua.

Al agua proveniente de la primera etapa se le somete a una segunda etapa de tratamiento electroquímica con valores de variables en sus condiciones óptimas, este es un tratamiento adicional para poder reducir un poco más el

contenido de DQO y se realiza por poco tiempo (aproximadamente 15 minutos).

En el cuadro 41 se muestra los resultados obtenidos para dos pruebas experimentales que confirman la validez de los modelos predictivos y las condiciones óptimas del tratamiento combinado.

Cuadro 41. Resultados de tratamiento del agua residual sintética con las variables en sus puntos óptimos

| Prueba | Contenido DQO (mg O ₂ /L) | | |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | Al inicio antes del tratamiento | 1ra Etapa Fotoquímica | 2da Etapa Electroquímica |
| 1 | 1458,5 | 207,3 | 30,2 |
| 2 | 1445,6 | 196,3 | 35,6 |

Fuente. Elaboración propia

4.3. PRUEBAS DE HIPOTESIS

4.3.1. PRUEBA DE HIPOTESIS PRINCIPAL

Se ha establecido como hipótesis principal:

“Se conseguirá una reducción de los compuestos orgánicos persistentes del agua residual sintética de la industria Textil Puente Piedra-Lima mediante condiciones óptimas de depuración combinada fotoquímica-electroquímica”

Del desarrollo de las pruebas experimentales del método combinado, cada uno en sus variables óptimas, se ha conseguido una reducción del contenido de materia orgánica recalcitrante del 98,77% en la primera prueba de verificación y de 97,54% en la segunda prueba de verificación como se puede ver en el cuadro 41. Esto prueba la hipótesis principal planteada en el sentido que el método de tratamiento combinado consigue reducciones considerables

en la carga de compuestos recalcitrantes en un porcentaje mayor al 90%. De esta forma probamos nuestra hipótesis principal.

4.3.2. PRUEBA DE HIPOTESIS ESPECIFICAS

Como primera Hipótesis específica se ha establecido:

“La demanda química de oxígeno del agua residual sintética de la industria textil supera el valor máximo admisible de la normativa de agua residual del sistema de alcantarillado”

Del análisis del cuadro 21 se puede ver que el agua residual textil sintética que contiene la mezcla de tres colorantes reactivos y auxiliares supera el valor de DQO establecido en la normativa para descargas de aguas residuales no domésticas que tiene un valor límite de 1000 mg/L. Del análisis de DQO a la muestra sintética recién preparada tiene un valor de DQO de 1458,5 mg/L. Otro parámetro de importancia es el pH que tiene un valor en la normativa de 6-9 para su descarga al sistema de alcantarillado. El agua residual tiene un valor de pH 11,46 de naturaleza muy básica que está fuera de los límites admisibles. Finalmente, el agua tiene 6500 unidades de color que no le da buena apariencia estética. De los resultados de los análisis concluimos que el agua residual sintética de la industria textil supera el valor límite máximo admisible en su contenido de DQO. De esta forma probamos nuestra primera hipótesis específica.

Como segunda Hipótesis específica se ha establecido:

“El modelo matemático de regresión lineal multivariable de segundo orden podrá realizar predicciones exactas del proceso de tratamiento del agua residual”

Para la investigación se han establecido modelos matemáticos de segundo orden para el tratamiento combinado.

Colectados los datos experimentales de acuerdo a los diseños experimentales, se determinó los modelos matemáticos para la etapa fotoquímica y para la etapa electroquímica empleando análisis estadístico mediante el empleo de software JMP v11 y Design Expert v9.

Las hipótesis apropiadas son:

H₀: $\beta_0 = \beta_1 = \dots = \beta_k = 0$

H₁: $\beta_j \neq 0$ para al menos una j

El rechazo de la hipótesis nula (**H₀**) implica que al menos uno de los regresores contribuye significativamente al modelo.

Para nuestros análisis se rechaza la hipótesis nula para ambas etapas: La Electroquímica y la Fotoquímica, ya que, con el Software empleado, se puede concluir que hay varios regresores que contribuyen significativamente al modelo. Esto puede ser observado en los cuadros 26 (para JMP v11) y 30 (para Design Expert v9) para la etapa Electroquímica y en los cuadros 35 (para JMP v11) y 39 (para Design Expert v9) para la etapa Fotoquímica donde los valores de la columna de los coeficientes de los regresores son diferentes de cero, indicando que contribuyen con el modelo.

En el cuadro 42 del análisis de varianza a los modelos, se muestra que los valores de $F_{\text{modelo}} > F_{\text{tabla}}$ y los respectivos valores de p ($Prob > F$), proporcionados por el software para todos los casos son $< 0,0001$ indicando que los modelos son significativos con por lo menos una de sus variables regresoras diferente de cero y es consistente el rechazo de la hipótesis nula (**H₀**).

Cuadro 42. Valores de F y p

| | JMP v11 | | DesignExpert v9 | |
|-----------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| Método de Tratamiento | Valor F | Valor p (Prob> F) | Valor F | Valor p (Prob> F) |
| Electroquímica | 265,736 | <0,0001 | 281,71 | <0,0001 |
| Fotoquímica | 3112,196 | <0,0001 | 3129,66 | <0,0001 |

Fuente. JMP v11 y DesignExpert v9.

Otros dos caminos para evaluar la adecuacidad global del modelo son calcular R^2 y R^2_{adj} . En general R^2 nunca decrece cuando un regresor es adicionado al modelo, sea cual fuere el valor de la contribución de la variable. Por consiguiente, hay dificultad para juzgar si el incremento en R^2 es importante. Por ello, al construir el modelo es preferible emplear un estadístico R^2_{adj} que toma en cuenta el número de variables en el modelo definido como:

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_E / (n - p)}{SS_{yy} / (n - 1)}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{n - 1}{n - p} \right) \frac{SS_E}{SS_{yy}} = 1 - \frac{n - 1}{n - p} (1 - R^2)$$

Dónde:

R^2 = Coeficiente de determinación múltiple

R^2_{adj} = Coeficiente de determinación múltiple ajustado

SS_E = Suma de los cuadrados de los errores

SS_{yy} = Suma total de cuadrados corregida

n = Número de datos

p = Número de variables de regresión

En este caso R^2_{adj} puede incrementarse únicamente cuando la adición de una variable al modelo reduce el cuadrado medio residual. El R^2_{adj} penaliza para

la adición de términos que no son útiles así que es de mucha utilidad en evaluar y comparar modelos candidatos de regresión.

En el cuadro 43 se puede ver valores de R^2_{adj} determinados por el Software:

Cuadro 43. Valores de R^2_{adj}

| | JMP v11 | DesignExpert v9 |
|----------------------|----------|-----------------|
| Etapa Electroquímica | 0,986116 | 0,9863 |
| Etapa Fotoquímica | 0,999304 | 0,9990 |

Fuente. JMP v11 y DesignExpert v9.

Los valores de R^2_{adj} proporcionados por ambos programas son muy cercanos a la unidad lo cual indica buena correlación de los datos experimentales con el modelo, teniéndose que alrededor del 98,6 % de la reducción de DQO es explicado por el modelo en la etapa Electroquímica y un 99,9 % de la reducción de DQO es explicado por el modelo de la etapa Fotoquímica.

Una vez que se ha determinado que como mínimo uno de los regresores es importante, una pregunta lógica es: ¿Cuáles son importantes? Para responder la pregunta es necesario realizar pruebas de coeficientes de regresión individuales.

Se debe ser cuidadoso de incluir en el modelo únicamente regresores que tienen un valor real en explicar la respuesta. La adición de un regresor no importante puede incrementar el cuadrado medio residual, lo cual puede decrecer la utilidad del modelo.

La Hipótesis para probar el significado de un coeficiente regresor individual es:

$$H_0: \beta_j = 0$$

H1: $\beta_j \neq 0$

Si **Ho** es rechazado, entonces esto indica que el regresor x_j puede ser considerado en el modelo.

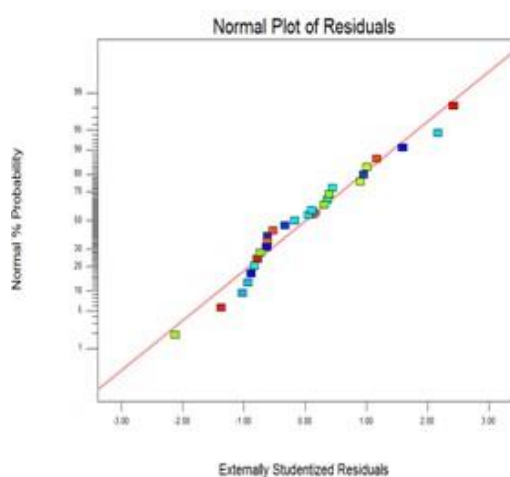
En los cuadros 26, 30, 35 y 39 se analiza para cada caso: la columna **Valor estimación** que da los valores de estimaciones de regresores. Valores diferentes de cero, implica que son importantes para el modelo.

La columna **Prob>|t|** da el valor de **p**. Valores de $p \geq 0,05$ implica que la hipótesis nula se acepta. Para todos los casos, la columna **Hipótesis nula: Ho** indica la aceptación o rechazo de la hipótesis nula.

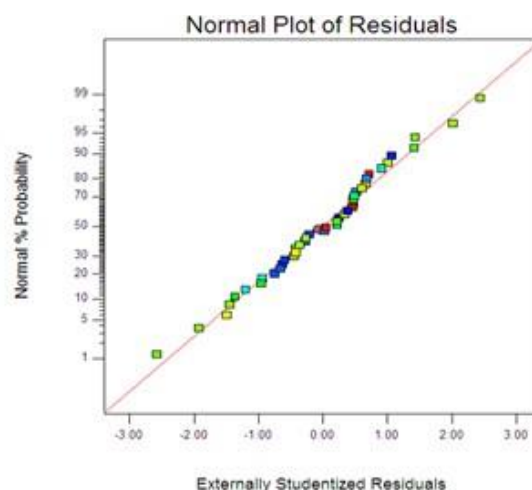
Otros chequeos de adecuacidad del modelo son el análisis de la gráfica de probabilidad normal y la gráfica de la relación entre los valores experimentales y los valores predichos.

En la figura 67 se muestran gráficas de probabilidad normal para la etapa Fotoquímica y Electroquímica generadas por Design Expert v9. Se puede ver en la figura que todos los puntos están normalmente dispersos alrededor de una línea recta sin ninguna desviación significativa, lo que sugiere una distribución normal de los residuos para ambos casos.

En la figura 68 se muestran gráficas de relación entre los valores experimentales y los valores predichos para las etapas fotoquímica y Electroquímica generadas por JMP v11 y Design Expert v9. Se puede ver que los puntos se distribuyen alrededor de una línea de 45° con ligeras desviaciones, lo que representa una concordancia satisfactoria entre los valores experimentales y los predichos, así como la capacidad de los modelos predictivos propuestos para predecir la respuesta del proceso.

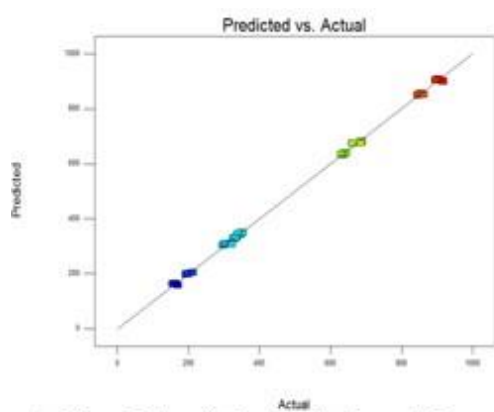


(a) Etapa Fotoquímica

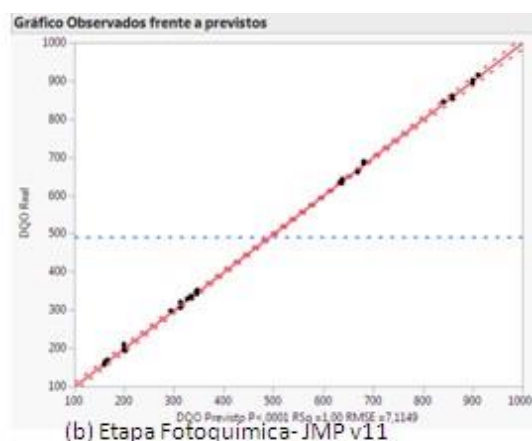


(b) Etapa Electroquímica

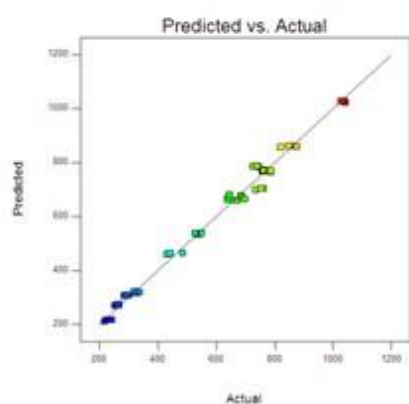
Figura 67. Gráficas de distribución normal proceso Fotoquímico. Fuente. Design Expert v9.



(a) Etapa Fotoquímica- Design Expert v9



(b) Etapa Fotoquímica- JMP v11



(c) Etapa Electroquímica- Design Expert v9



(d) Etapa Electroquímica- JMP v11

Figura 68. Gráficas de la relación entre los valores experimentales y los valores predichos. Fuente. JMP v11 y Design Expert v9.

Del análisis se concluye que los modelos son significativos para el análisis y son confiables para predecir con alta exactitud la respuesta de los procesos Foto químico y Electroquímico, de esta forma probamos nuestra segunda hipótesis específica.

Como tercera Hipótesis específica se ha establecido:

“Proceso de depuración foto químico- electroquímico optimizado en sus variables permitirá un tratamiento efectivo de agua residual textil”.

De análisis estadístico de los datos experimentales, se ha conseguido obtener modelos matemáticos que predicen con buena exactitud el comportamiento del proceso de tratamiento combinado. Valores optimizados de cada etapa de tratamiento generados con estos modelos se dan en el cuadro 44.

Cuadro 44. Variables de proceso en sus valores óptimos

| Etapa de tratamiento | | | |
|---|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| Fotoquímico | | Electroquímico | |
| Variable | Valor Optimo | Variable | Valor Optimo |
| Relación reactivos Fenton($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) | 18 | Concentración de cloruros (g/L) | 4 |
| Potencia de lámpara (W) | 4 | Densidad de corriente (A/m^2) | 800 |
| pH | 2,5 | pH | 7 |
| Tiempo de tratamiento (min) | 180 | Tiempo de tratamiento (min) | 15 |
| | | Temperatura ($^{\circ}C$) | Ambiente |
| | | Tipo de Electrodo | Pt |

Fuente. Elaboración propia.

Con los valores de cada etapa en sus óptimos, se permite un tratamiento combinado efectivo del agua residual textil sintética como se muestra en el cuadro 41 con reducciones mayores al 97%, con esto probamos nuestra tercera hipótesis específica.

CONCLUSIONES

El tratamiento de un agua residual sintética de la industria textil, ha sido investigado usando un tratamiento de oxidación avanzada combinado Fotoquímico-Electroquímico. Luego del tratamiento se consiguió reducir la carga de contaminante persistente en un 97,9%. De esta forma el método de tratamiento planteado es adecuado y se recomienda para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales textiles.

A partir de formulaciones reales empleadas en la industria textil, se preparó un agua residual sintética, compuesto por colorantes sintéticos, auxiliares y sal textil, que ha servido como punto de partida para la realización de las pruebas experimentales. Se consiguió caracterizar el agua residual textil sintética y se pudo comprobar que tiene un DQO inicial promedio de 1458 mg O₂/L. La razón de DBO₅/DQO que se obtuvo fue de 0,053 dando un agua residual difícil de tratar con los métodos convencionales. También el pH inicial del agua residual sintética es de naturaleza básica teniendo un valor de 11,46, tiene alta conductividad con un valor de 11,3 mS/cm y es muy coloreada con 6500 UC. De esta forma se confirmó que el agua residual sintética supera los límites máximos admisibles en varios de sus parámetros y requiere ser tratada.

Se emplearon diseños experimentales de cribado definitivo y cribado definitivo aumentado propuestos por Jones y Nachtsheim para el estudio de las variables: relación de reactivos Fenton [H₂O₂/Fe²⁺], potencia de lámpara, pH

y tiempo de tratamiento para la etapa fotoquímica y densidad de corriente, pH, concentración de cloruros, temperatura, tiempo de tratamiento y tipo de electrodo para la etapa electroquímica. De los resultados obtenidos en las pruebas de los diseños experimentales y del análisis estadístico realizado, se obtuvo modelos matemáticos polinomiales de segundo orden con buena capacidad predictora teniendo coeficientes de determinación ajustados de 0,999 para la etapa fotoquímica y 0,986 para la etapa electroquímica. El análisis de varianza (ANOVA) muestran valores de **F** altos y valores de **p** bajos ($F=265,736$, $p<0,0001$ JMP v11; $F=281,71$, $p<0,0001$ Design expert v9 etapa electroquímica y $F=3112,196$, $p<0,0001$ JMP v11 y $F=3129,66$, $p<0,0001$ Design expert v9 etapa fotoquímica), indicando que los modelos son significativos para describir cada etapa de tratamiento. Del análisis estadístico, se concluyó que las contribuciones de variables en orden de importancia para explicar el proceso fotoquímico son: la **Relación de reactivos Fenton** con 49,9 %, el **tiempo de tratamiento** con 37,9 %, la **Potencia de lámpara** con 4,16 % para efectos de primer orden; **relación de reactivos Fenton*Tiempo de tratamiento** con 2,94 % para interacción de dos factores y **tiempo de tratamiento*tiempo de tratamiento** con 4,39 % para efectos cuadráticos. Para el proceso electroquímico las contribuciones de variables en orden de importancia para explicar el proceso son: La **Concentración de cloruros** con 61,76 %, la **densidad de corriente** con 8,07 %, el **pH** con 6,82 %, la **temperatura** con 4,19 %, **concentración de cloruros*temperatura** con 4,2 % y **concentración de cloruros*concentración de cloruros** con 10,16 %. De esta forma se puede concluir que los modelos matemáticos generados con propósitos predictivos son idóneos para cada etapa de tratamiento.

Empleando los modelos matemáticos se pudo determinar los valores óptimos de los procesos de tratamiento (etapa fotoquímica: relación de reactivos Fenton =18, potencia de lámpara = 4 Watts, pH=2,5, tiempo de tratamiento 180 minutos; etapa electroquímica: concentración de cloruros= 4 g/L, densidad de corriente = 800 A/m², pH=7, tipo de electrodo=Platino; tiempo de tratamiento 15 minutos). Aplicando estos valores optimizados a cada etapa de tratamiento, a excepción de la temperatura para la etapa electroquímica que

se ha considerado ambiente, el proceso combinado ha podido reducir la carga orgánica persistente de la siguiente forma: Primera etapa, método fotoquímico de 1452 mg/L de DQO a 201,8 mg/L con una reducción de 86,1 %; segunda etapa, método electroquímico de 201,8 mg/L a 32,9 mg /L con una reducción de 11,63 %. Concluimos que, aplicando el método combinado, se consigue una reducción de 97,7 de materia orgánica persistente. De esta forma se pudo comprobar que aplicando el método de tratamiento combinado fotoquímico-electroquímico en sus variables optimizadas, permite un tratamiento efectivo y es adecuado para reducir la concentración de compuestos orgánicos persistentes (colorantes reactivos fundamentalmente) del agua residual textil sintética.

RECOMENDACIONES

Realizar más trabajos de investigación en esta área, ya que los métodos de oxidación avanzada combinados están teniendo un enorme avance en los últimos años en cuanto a mejoramiento de electrodos, reducción de costos de reactivos oxidantes como por ejemplo el H_2O_2 vía la obtención de éste por métodos de producción in situ, mayor desarrollo en el manejo de ecuaciones de diseño fundamentales, ya que la mayor parte de la aplicación es empírica.

Las aguas residuales textiles contienen una alta conductividad debido al uso de varias sales (el cloruro de sodio es la sal de mayor uso) durante el proceso de tintura. Una opción interesante es poder reutilizar el agua tratada en el proceso de tintura, para ello la conductividad debe reducirse a $<1000 \mu\text{S}/\text{cm}$. Otra opción es concentrar el cloruro de sodio y obtener productos útiles como hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Se recomienda a los investigadores emplear procesos de membrana (nanofiltración, ósmosis inversa, electrodialisis, etc) para el estudio de las opciones planteadas.

A las empresas textiles (pequeñas, medianas y grandes) aplicar estos métodos de tratamiento para mitigar la contaminación a los sistemas de alcantarillado permitiendo la conservación de la calidad hidrobiológica de los sistemas acuáticos, para cumplir con la normativa vigente en cuanto al cumplimiento de los límites máximos admisibles y fundamentalmente para la protección de la vida y salud de los ciudadanos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Acosta, L. (2009). Proceso Fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid - España. Mayo 2009.
- Aquino P. (2017). Calidad de agua en el Perú. Retos y aportes para una gestión sostenible en aguas residuales. Lima. DAR. 2017.
- A. K. M. A. Quader (2010). Treatment of Textile with chlorine: An effective method. Chemical engineering Research Bulletin 14, pp. 59-63.
- A. Lopes et al (2004). Degradation of a Textile Dye C. I. Direct Red 80 by electrochemical processes. Portugaliae ElectrochimicaActa 22, pp. 279-294.
- Anglada et al (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications. J. Chem. Technol. Biotechnol.; 84: 1747-1755.
- Anglada et al (2010). Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. Catalysis Today. Elsevier.
- Antonopoulou et al (2014). A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media *Water Res.* **53** 215-34.
- Aristóteles. Metafísica (2015), traducción de Patricio de Azcarate, 1873. Copyright 2015. FV Editions. ISBN 90798-10-299-0067-9.

- Atimtay A. y Duygulu B. (2011). Chapter 6: Color Removal with natural Materials for reuse of wastewater in textile Industry. Securiuty of Industrial Water Supply and management. Springer. 2011,
- Aydiner et al (2019). Novel hybrid treatments of textile wastewater by membrane oxidation reactor: Performance investigations, optimizations and efficiency comparisons. Science of the Total Environment 683 (2019) 411-426.
- Babuponnusami et al (2012). Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Chemical Engineering Journal. 183. 1-9.
- Babuponnusami et al (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. Journal of EnvironmentalChemicalEngineering. 2. 557-572.
- Bacardit P. (2007). Tesis Doctoral.Coupled Photochemical-Biological system to treat Biorecalcitrant wastewaters.Universidad de Barcelona.
- Badmus K. (2019). Treatment of persistent organic pollutants in wastewater with combined advanced oxidation. Thesis in fulfillment of the requirement for the degree Doctor of Philosophy. University of the Western Cape. April 2019.
- Basha et al (2011). Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods. Separation and Purification Technology 79 (2011) 303-309.
- Bashir et al (2014). Electrochemical Oxidation Process Contribution in Remediating Complicated Wastewaters. Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems. IJSRPUB.

- Becerra et al (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008 Sep 15;76(5):965-977.
- Bevilacqua et al (2010). Design of experiments: A powerful tool in food microbiology. *Current research technology and Education Topic in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*.
- Bilinska et al (2016). Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal* 306 (2016). 550-559.
- Biinska et al (2019). Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 992-1001.
- Blanco J. (2009). Tesis de Maestría. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto Fenton.
- Blanco J. et al (2014). Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, pp. 469-475.
- Bradley Jones (2014). Everything you Wanted to Know about Definitive Screening Design. Conference SAS.
- Bradley Jones y J. Nachtsheim (2013). Definitive Screen Designs with Added Two-Level Categorical Factors. *Journal of Quality Technology*. Vol. 45, No 2, April 2013.
- Bradley Jones y J. Nachtsheim (2011). A class of three-level designs for Definitive Screening in the presence of second-order effects. *Journal of Quality Technology*. Vol. 43, No 1, January 2011.

- Brillas E. (2014). A review on the degradation of organic Pollutants in waters by UV Photoelectro Fenton and solar Photoelectro Fenton. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 25, No 3, 393-417.
- Chao Zang et al (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. Chemical Engineering Journal 228, pp. 455-467.
- Chen-Lu Yang et al (2005). Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. Elsevier.
- Dehghani et al (2016). Efficiency of the Photo Fenton Process for Decolorization of Direct Red 81 Dye from the Aqueous solution. Jundishapur J Health Sci. September 2016.
- Dogan D. y Turkdemir A. (2012). Electrochemical Treatment of actual Textile Indigo Dye Effluent. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 21, No 5, pp. 1185-1190.
- Drogui P., Blais. J. and Mercier G (2007). Review of electrochemical technologies for environmental applications. Recent Patents on Engineering 2007, 1, 257-272.
- Fernández-Alba et al (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica realizado por el equipo de la Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME).
- Ferreira et al (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical Chemistry. Talanta. 76. 965-977.
- Fidaleo et al (2016). Application of a novel Definitive Screening Design to decoloration of an azo dye on boron-doped diamond electrodes. Int. J. Environ. Sci. Technol. 13: 835-842.

- Figuerola et al (2009). Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. *Water Research*. Vol. 43, pp. 283-294.
- Gernjak W. (2006). Solar photo-fenton treatment of eu priority substances – process parameters and control strategies. Doctoral Thesis. Universität für Bodenkultur Wien. Vienna, March 2006.
- Ghaly et al (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem Eng. Process Technol*. Volume 5, Issue 1.
- Gil Pavas et al (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 191 (2017) 189-197.
- Gioilleo et al (2016). Concepts and Optimization Strategies of Experimental Design in Continuous-Flow Processing. *J. Flow Chem*. 2016, 6(3), 167–180.
- Gurses et al (2016). *Dyes and Pigments*. Chapter 2: Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. Springer.
- Gutiérrez Pulido y De La Vara Salazar (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. 3 ed. Mc Graw Hill. 2012.
- H. Myers R., Montgomery C. D., Anderson Cook C. (2009). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley.
- Hach Company. (2010). *Oxygen Demand, Chemical*. USEPA Reactor Digestion Method. Method 8000.

- Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 315-377.
- Hicham Zazou et al (2019). Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering* 28 (2019) 214-221.
- Kalaw et al (2015). Using Definitive Screening Design to Assess Factor significance on the compressive Strength and volumetric weight of a ternary blend Geopolymer. *Proceedings of the DLSU ResearchCongress*. Vol. 3.
- Kavitha E. (2012). Electrochemical Oxidation of Textile Industry Wastewater using DSA in Tubular reactor. *International Journal of Engineering Research and Applications*. Vol 2, Issue 6, November-December 2012, pp. 444-451.
- Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. and Guan, C. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Global Nest. Int. J.*, 6 (3): 222-230.
- Khorbahti B. (2007). Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. *Journal of Hazadours Materials* 145, pp. 277-286.
- Khorbahti B. (2008). Electrochemical Treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *Journal of Hazadours Materials*. Volume 151, pp. 422-431.
- Khuri A. (2017). A general overview of Response Surface Methodology. *Biom. Biostat. Int.*, 513.

- Krishnan et al (2017). Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *Materials Science and Engineering*. 206.
- Kumar et al (2018). Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). *Journal of Water Process Engineering*. 23 (2018) 250-256.
- Lafi et al (2018). Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2018.
- Lak et al (2018). Energy consumption and relative efficiency improvement of Photo-Fenton-Optimization by RSM for landfill leachate treatment, a case study. *Waste Management* 79 (2018) 58-70.
- Landrigan et al (2017). The Lancet Commission on pollution and health. Published on line October 19, 2017. DOI; 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.
- Ledakowicz et al (2001). Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*.
- Lewis D. (2014). Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes. *Coloration Technology*, 130, 382-412.
- Lowres et al (2013). Advanced oxidative degradation Processes: Fundamentals and applications. *International Review of Chemical Engineering*. Vol. 5, No 2.

- Ltaief et al (2017). Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
- M. Clark (2011). *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. 1st Edition. Principles, Processes and Types of Dyes.
- Machulek et al (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. Organic pollutants ten years after the Stockholm Convention- Environmental and Analytical Update. *Intec Open*.
- Martinez Huitle C. y Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1324-1340.
- Manenti et al (2014). Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and Biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 252, pp. 120-130.
- Meenu Bhan (2017). Response Surface methodology: An important tool in optimization. *International Journal of Advanced Research and Development*. Volume 2. 38-40.
- Mehmet Kobya et al (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 163-178.
- Milica Jovic et al (2013). Study of the electrochemical oxidation of reactive Textile dyes using platinum electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, pp. 168-183.

- Mohan et al (2001). Electrochemical treatment of simulated textile Effluent. Chem. Eng. Technol. 24,7.
- Mohan et al (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. Journal of Hazardous Materials 147 (2007), pp. 644–651.
- Montgomery D. (2017). Design and Analysis of Experiments, 9th Edition. May 2017.
- Montserrat et al (2002). Fenton and photo Fenton oxidation of textile effluents. Water research.
- Morris D. (2000). A class of three-level experimental designs for Response Surface Modeling. Technometrics, Vol. 42 No 2.
- Mousset et al (2017). An unprecedented route of OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. Applied Catalysis B, environmental.
- Munter R. (2001). Advanced oxidation processes – current status and prospects. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2001, 50, 2, 59–80.
- Murty et al (2011). Performance of Electrochemical Oxidation in Treating Textile Dye Wastewater by Stainless Steel Anode. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 2, No. 6, December 2011.
- Nava et al (2008). Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine a Dye: Role of electrode material in the color and COD removal. J. Mex. Chem. Soc., 52(4), pp. 249-255.

- Nadeem et al (2017). Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. *Journal of Water Process Engineering* 20 (2017) 29-39.
- OEFA (2014). Fiscalización ambiental en aguas residuales. Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA), abril 2014.
- Oppenlander T. (2003). Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-Vch.
- Osiewala et al (2013). Electrochemical, Photochemical and Photoelectrochemical treatment of Sodium p-Cumenesulfonate. *Water Air Soil Pollut.*
- Oturan et al (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxidation avancée. *L'actualité chimique*. No 277-278. 57-63.
- Oturan M. and Brillas E. (2007). Electrochemical advanced oxidation Processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugalia Electrochimica Acta* 25 (2007) 1-18.
- Ozturk et al (2014). Optimization of water and chemical use in a cotton polyester fabric dyeing textile mill. 9th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. SDEWES 2014.
- P. V. Nidheesh, Minghua Zhou, Mehmet A. Oturan (2017). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2017.
- Pan et al (2019). Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment:

Recent advances and future prospects. Chemical Engineering Journal. 2019.

P. Box G., Stuart Hunter J., G. Hunter W. (2005). Statistics for Experimenters: Design, Innovation and Discovery. Wiley Interscience.

Pesterfied et al (2012). Pourbaix (E-pH-M) Diagrams in Three Dimensions. J. Chem. Educ. 2012, 89, 891-89.

Pey Clemente, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València.

Pignatello et al (2006). Advanced oxidation Processes for organic contaminant Destruction Based on the Fenton reaction and related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36: 1-84.

Popat et al (2019). Mixed industrial wastewater treatment by combined electrochemical advanced oxidation and biological processes. Chemosphere 237 (2019) 124419.

Punzi et al (2012) Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 248, pp.30-35.

R. Piña et al (2006). Metodología Robusta para superficies de respuesta. CULCyT.

Radha et al (2009). Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater, Bioresource technology 100, pp. 987-990.

- Rangel M. et al (2013). Electrochemical oxidation of reactive blue 222 on Boron doped Diamond electrodes. *Int. J- Electrochem. Sci.* 8, pp. 3310-3320.
- Ren et al (2016). A novel vertical Flow electro-Fenton reactor for organic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 298. 55-67.
- Rice E. W., Baird R. B, Eaton A. D. (2107). *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition. AWWA. 2017.
- Rodrigues et al (2009). Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172, pp. 1551-1559.
- Rodrigues et al (2014). Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes- Performance analysis with costs reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1027-1039.
- Rodríguez M. (2003). Thesis Doctoral. Fenton and UV-based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Universidad de Barcelona.
- S. Gob. (2001). Optimierung and Modellierung der Photochemisch beschleunigten Fenton-Reaktion, dissertation, Fakultät für Chemingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe.
- Sahinkaya et al (2019). Performance of a pilot-scale reverse osmosis process for water recovery from biologically-treated textile wastewater. *Journal of Environmental Management* 249 (2019) 109382.

- Salas C. G. (2003). Tratamiento Físico Químico de Aguas residuales de la Industria Textil. Rev. Per. Quim. Ing. Quim. Vol. 5. No 2, 2003. Pág. 73-80.
- Sala M. et al (2012). Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment. International Journal of Photoenergy. Article ID 629103, Volume 2012.
- Sarria et al (2003). An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. Journal of Photochemistry and Photobiology.
- Sathya et al (2019). Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the rea textile wastewater treatment. Journal of Environmental Management 246 (2019) 768-775.
- ShohidullhMiah. (2012). Cost-effective Treatment Technology on Textile Industrial Wastewater in Bangladesh. Journal of Chemical Engineering, IEB. Vol. ChE. 27, No 1, June 2012.
- Shokrollahi y Sharifnia (2018). Optimization of Aqueous $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ Photodegradation by ZnO/Zeolite Y Composites Using Response Surface Modeling. International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2018; 20180042.
- Silva et al (2018). Chemical and Electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. Journal of Cleaner Production (2018).
- Simion et al (2015). Enhancing the Fenton Process by UV light applied in textile wastewater treatment. Environmental Engineering and Management Journal, vol. 14, No 3, 595-600.

- Soares et al (2017). Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 450-462.
- Su et al (2016). Combination and Hybridisation of Treatments in Dye Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (3). Julio 2016.
- Sun, S., Li, C., Sun, J., Shi, S., Fan, M. & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 2, pp. 1052–1057.
- Thuy Khanh Trinh et al (2010). Application of response surface method as an experimental Design to optimize Coagulation Tests. *Environ. Eng. Res.* 2010 June, 15 (2), pp. 063-070.
- Torrades et al (2014). Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments*, 100, pp. 184-189.
- Usha N. Murthy et al (2011). Electrochemical Treatment of Textile Dye Wastewater using Stainless Steel Electrode. *International Conference on Environmental and Computer Science. IPCBEE* vol. 19.
- Uwidia et al (2013). Characterization of textile Wastewater Discharges in Nigeria and its Pollution Implications. *Global Journal of Researches in Engineering. General Engineering*. Volume 13.
- Vargas R. (2006). *La Cultura del Agua: Lecciones de la América Indígena*. Unesco Phi.

Vogelpohl Alfons and Soo-Myung Kim (2004). Advanced Oxidation Processes in wastewater treatment. J. Ind. Eng. Chem. Vol. 10, No1, pp. 33-40.

Wayne B. (1997). The Science of Chemical Oxygen Demand. Technical Information Series, Booklet No 9. Hach Company.

Wenjun et al (2003). Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. Water Research, 37, pp. 3697-3703.

WWAP (2017). Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017: Aguas residuales, el recurso desaprovechado. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP). 2017.

Xiao et al (2012). Constructing Definitive Screening Designs using Conference matrices. Journal of Quality Technology. Vol. 44, No 1, January 2012.

Yao, H. (2013). Application of advanced oxidation processes for treatment of air from livestock buildings and industrial facilities Department of Engineering, Aarhus University. Denmark. 36 pp. - Technical report BCE -TR-8.

Zapata A. (2011). Tesis Doctoral: Descontaminación de Aguas Biorecalcitrantes mediante foto Fenton solar y oxidación biológica a escala Industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado. Universidad de Almeria.

Zazou et al (2019). Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation processes. Journal of Water Process Engineering 28 (2019) 214-221.

Zongping Wang, Miaomiao Xue, Kai Huang and Zizheng Liu (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment, Advances in Treating Textile Effluent, Peter J. Hauser, IntechOpen. Available from:

<https://www.intechopen.com/books/advances-in-treating-textile-effluent/textile-dyeing-wastewater-treatment>

Fuentes de Internet:

Brady R (2017). Slides Theory of Color measurement, Australian wool textile training center. Fuente imagen el proceso de la visión Figura 2. Recuperado de: <https://www.woolwise.com/wp-content/uploads/2017/05/05.1-Theory-of-Colour-Measurement-Presentation.pdf>

Cámara et al, 2016. Diseño experimental y optimización de sistemas con múltiples respuestas. Recuperado de: https://www.fbc.unl.edu.ar/laboratorios/ladaq/wp-content/uploads/2016/06/3-RSM_Mezclas_2016.pdf

Coagulation and Flocculation. Open Course Ware. Drinking Water Treatment. September 2007, Delft University of Technology. Recuperado de: <https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/Coagulation-and-flocculation-1.pdf>

Fisher A. (2017). Dyeing methods for wool. Recuperado de: <https://www.woolwise.com/wp-content/uploads/2017/05/02.2-Dyeing-Methods-for-Wool-Notes.pdf>

Wadia, Devan N. (2015). Heterocyclic based dyes synthesis characterization and their application. Chapter-1: Introduction reactive dyes. Shodhganga a reservoir of Indian theses @ INFLIBNET. Recuperado de:

http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/39781/6/06_chapter1.pdf

Fuente datos Cuadro 2, columna de pesos por unidad productos textiles, recuperado de: <https://zenmarket.jp/es/weight.aspx>

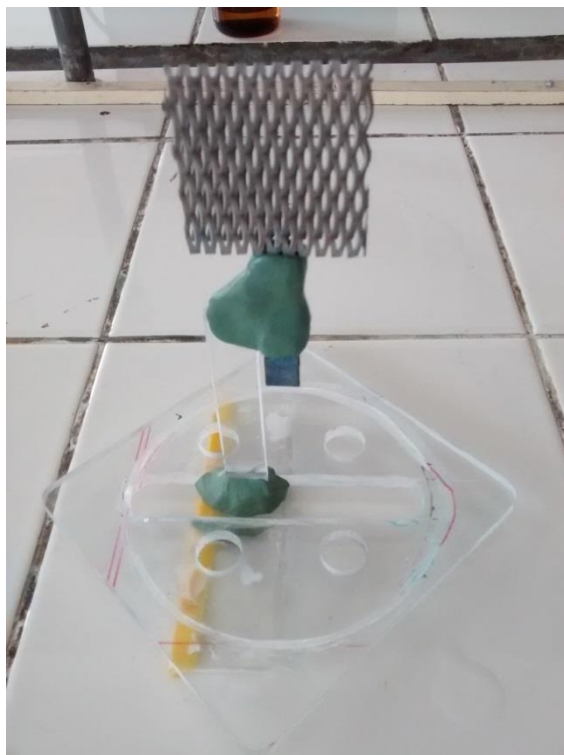
Fuente imagen de Espectro electromagnético Figura 1, tomada de la ChemWiki de UC Davis (Universidad de California en Davis).

Recuperado de: <https://es.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>

Fuente imagen Figura 26(a), recuperado de: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0269749116313537-fx1_lrg.jpg

ANEXOS

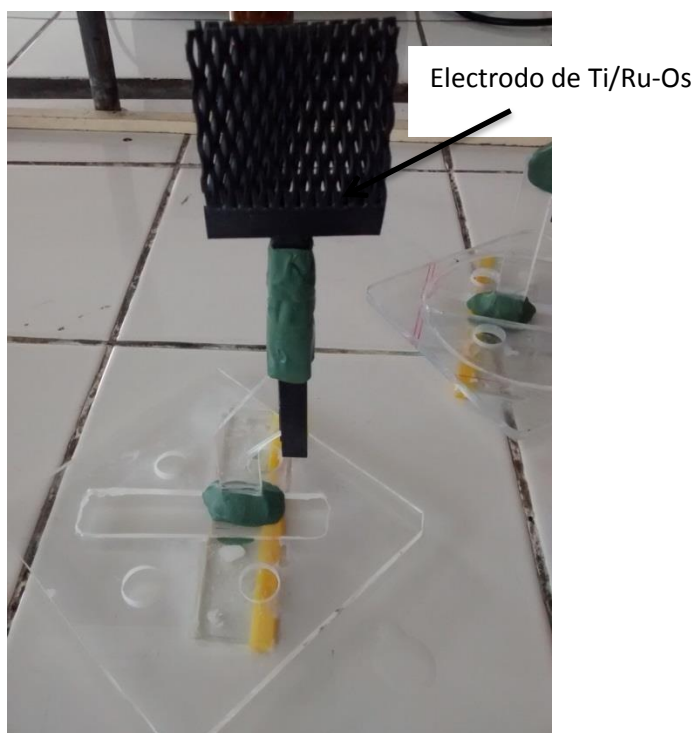
**ANEXO 1. Electrodo de Pt utilizados en las pruebas. Se muestra
espaciamiento considerado (5 mm) entre electrodos**



← Electrodo de Pt



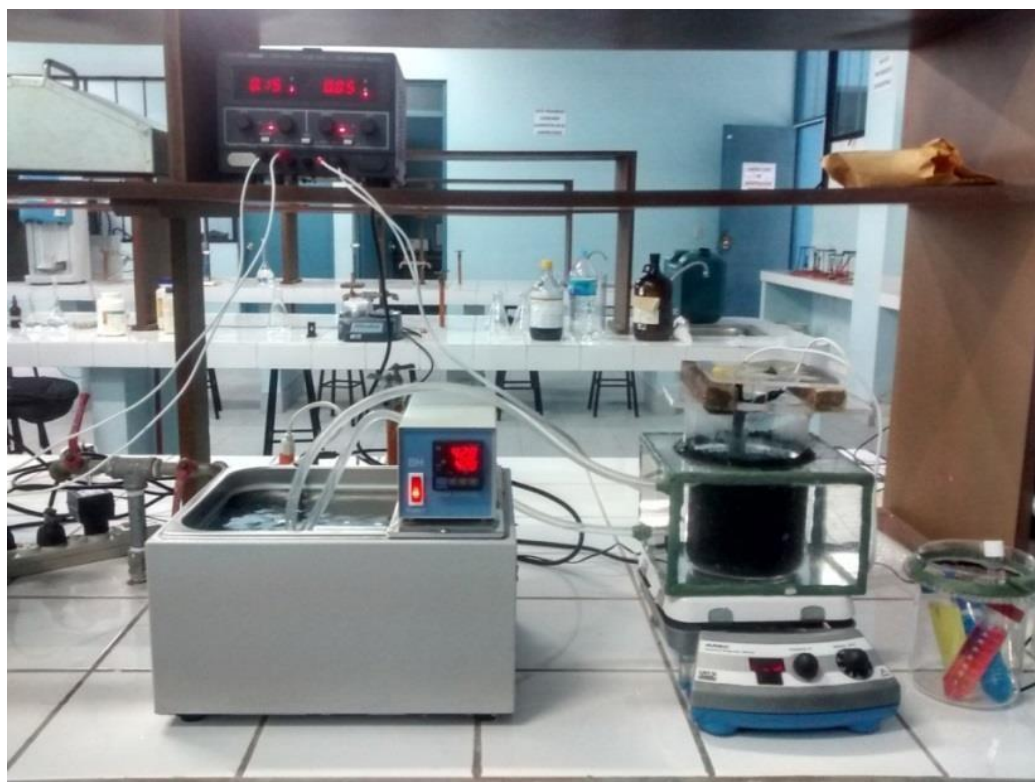
ANEXO 2. Electrodo de Ti/Ru-Os utilizados en las pruebas. Se muestra espaciamiento considerado (5 mm) entre electrodos



ANEXO 3. Módulo de reactores Electroquímicos en el laboratorio de investigación



ANEXO 4. Reactor Electroquímico en operación



ANEXO 5. Módulo de Reactores Fotoquímicos en el laboratorio de Investigación



ANEXO 6. Reactor Fotoquímico en Operación



ANEXO 7. Reactor Fotoquímico en Operación

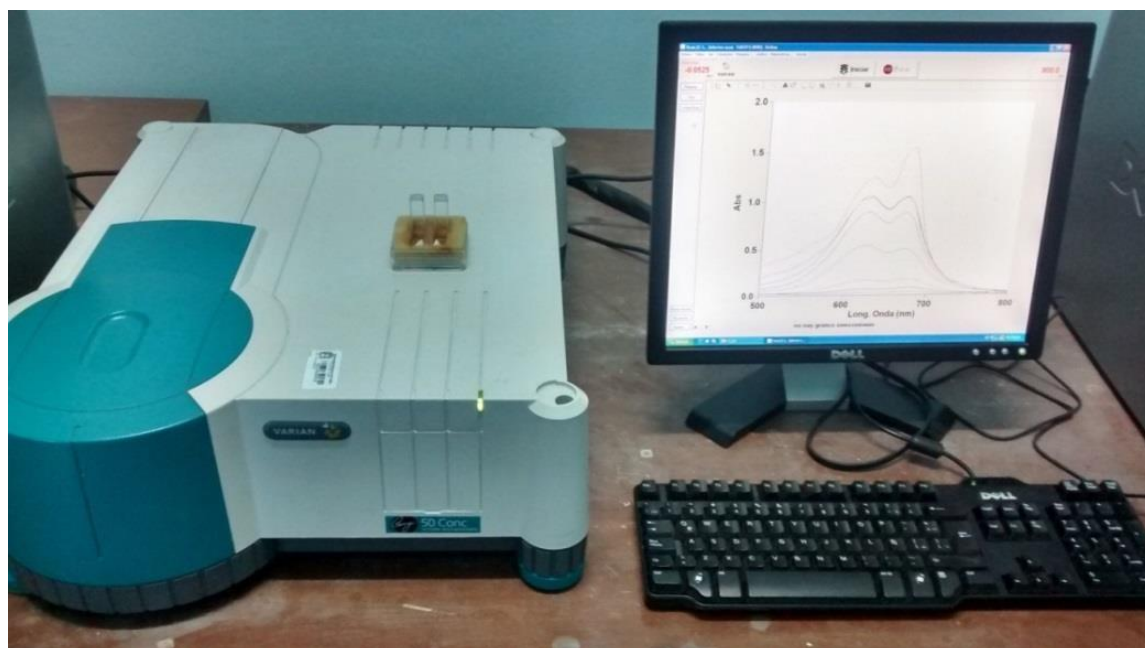


ANEXO 8. Colorantes y auxiliares empleados en la preparación del agua residual textil sintética.



ANEXO 9. Agua residual textil sintética recién preparada.



ANEXO 10. Insertando muestra en el Digestor Hach.**ANEXO 11. Análisis de DQO en Espectrofotometro UV-Vis Varian.**

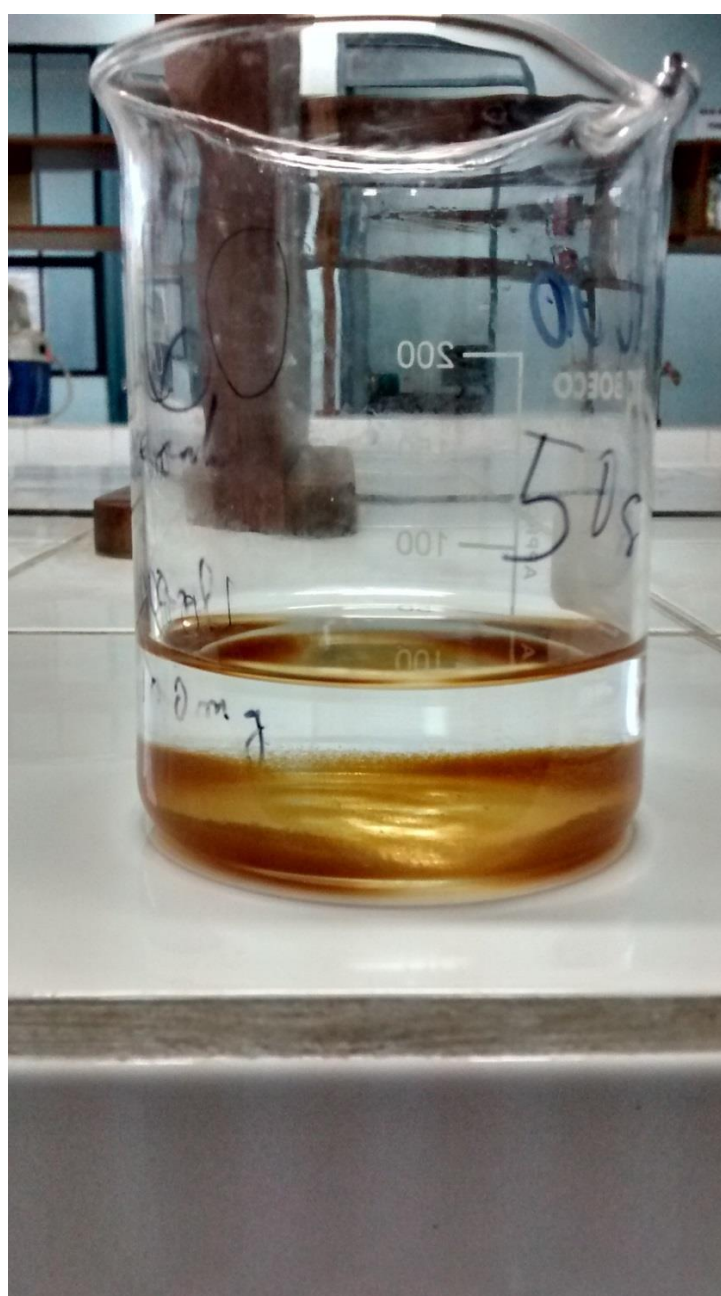
ANEXO 12. Color final del agua residual textil sintética luego del tratamiento a, Electroquímico-Fotoquímico.



ANEXO 13. Color final del agua residual textil sintética luego del tratamiento Fotoquímico



ANEXO 14. Color final del agua residual textil sintética luego del tratamiento fotoquímico, regulación de pH a 7 y dejar coagular-flocular y decantar. Se puede ver el floc de color amarillo formado en el fondo del vaso por la elevación del pH de 2,5 a 7.



ANEXO 15. Formación de floc por cambio de pH en el agua residual luego del tratamiento Fotoquímico.



**ANEXO 16. Floc decantado (base del tubo) luego del tratamiento
Fotoquímico y regulación de pH de 2,5 a 7.**



ANEXO 17. DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno es un parámetro importante para determinar la cantidad de contaminante orgánico en el agua.

El test tiene aplicación amplia en medir carga de contaminantes orgánicos en plantas de tratamiento y en evaluar la eficiencia del tratamiento de un proceso.

La prueba de DQO no determina la concentración de una sustancia específica; sino que mide el efecto de una combinación de sustancias.

En las pruebas de DQO, se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando un oxidante químico ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido (H_2SO_4) en presencia de catalizador (Ag).

La demanda de oxígeno es determinada por la medición de la cantidad de oxidante consumido usando métodos volumétricos o fotométricos. La prueba no es afectada adversamente por sustancias tóxicas y está disponible en tres horas.

El dicromato ha sido utilizado para oxidar materia orgánica por más de 70 años. Es preferido sobre los otros oxidantes (persulfato, peryodato, peróxido de hidrógeno, ferrato, perbromato, hipoclorito, ozono, oxígeno, etc) por su habilidad superior de oxidación sobre una gran variedad de muestras y su uso fácil. El test mide el oxígeno equivalente de la cantidad de materia orgánica oxidada por dicromato de potasio en una solución de ácido sulfúrico al 50%. Generalmente un compuesto de plata es adicionado como catalizador para promover la oxidación de ciertas clases de compuestos orgánicos. Un compuesto de mercurio es adicionado para reducir la interferencia por iones cloruro.

Se requiere de un tiempo de digestión de dos horas para reducir la materia orgánica. Después del paso de oxidación, la cantidad de dicromato consumido es determinado por valoración o colorimétricamente. La cantidad de cromo reducido (trivalente) o la cantidad de dicromato no reaccionado (hexavalente)

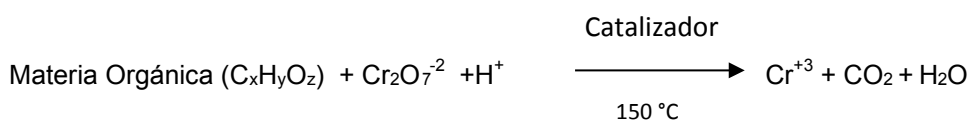
puede ser medida. Al final los productos de reacción son CO_2 , H_2O y varios estados del ión cromo.

Cuando materia orgánica es oxidada por dicromato en solución de ácido sulfúrico, mucho del carbono es convertido a CO_2 . El hidrógeno presente es convertido a H_2O . La reacción está dada, por ejemplo, empleando el Biftalato de potasio como estándar primario:

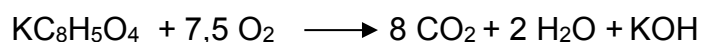


Iones dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) forman soluciones de color naranja. Cuando dicromato es reducido a ión crómico (Cr^{3+}), la solución viene a ser verde.

Para una muestra general se tiene:



En el método colorimétrico para la demanda de oxígeno teórica y el test de calibración de DQO, se emplea como estándar de prueba al Biftalato de Potasio (KHP). La demanda de oxígeno teórica de KHP está dada por la ecuación:



Siete moléculas y media de oxígeno consumen una molécula de KHP.

Base peso:

$$\begin{aligned} \text{mg KHP} &= 1 \text{ mol} \times \frac{204,22 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 204220 \text{ mg KHP} \\ \text{mg O}_2 &= 7,5 \text{ mol} \times \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 240000 \text{ mg O}_2 \end{aligned}$$

$$\frac{240000 \text{ mg O}_2}{204220 \text{ mg KHP}} = \frac{1,1752 \text{ mg O}_2}{\text{mg KHP}}$$

Por ejemplo, para preparar una solución DQO estándar de 10000 mg/L, la concentración estándar es dividida por la demanda teórica de oxígeno, resultando en la cantidad de KHP a ser disuelta en un litro de agua desionizada:

$$\frac{10000 \frac{mg}{L} DQO (O_2)}{1,1752 mg O_2 / mg KHP} = \frac{8509,19 mg KHP}{L} = \frac{8,5092 g KHP}{L}$$

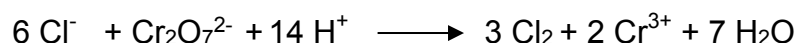
Estándares adicionales pueden ser preparados por dilución de esta solución stock. Los resultados son expresados como mg/L DQO o mg/L O₂.

Compuestos alifáticos de cadena recta no son efectivamente oxidados sin un catalizador. Varios metales que tienen múltiples estados de valencia son generalmente efectivos como catalizadores con dicromato. Plata, manganeso, mercurio, níquel, hierro cobalto y cobre han demostrado tener actividad catalítica. La plata es el catalizador más efectivo para una gran variedad de compuestos orgánicos.

La actividad catalítica de la plata es disminuida si están presentes cloruros, debido a que hay una pérdida de plata libre que precipita. Cuando la muestra que contiene cloruro es complejada con mercurio o removido empleando otras técnicas, la plata va a ser un catalizador efectivo.

Cloruro es la interferencia más común y tiene los efectos más grandes sobre los resultados de la prueba.

A causa de su alta concentración en efluentes, el ión cloruro es a menudo la mayor fuente de interferencia, ya que éste reacciona con Dicromato de Potasio mediante la reacción:



Esta dificultad se supera adicionando HgSO_4 a la mezcla para que ocurra una reacción con el Cl^- formando un complejo Cloruro-Hg(II) soluble no interferente.

La demanda de oxígeno teórica para cloruros es expresada por la ecuación:



Una molécula de oxígeno consume cuatro moléculas de iones cloruro. Sobre una base de peso, la demanda teórica de oxígeno para cloruro es 0,226 mg O_2 /mg Cl^- . Una muestra conteniendo 1000 mg/L de iones cloruro va a tener una demanda teórica de oxígeno de 226 mg/L de DQO.

El sulfato de mercurio es el reactivo más ampliamente usado para enmascarar interferencias de cloruros y es más efectivo cuando la razón de sulfato de mercurio a cloruros es 10:1 o mayor.

También el Fe^{2+} y el H_2O_2 son interferentes, ya que cuando se encuentran en el medio reaccionan con el dicromato a través de las siguientes reacciones:

